

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-235264

(43)Date of publication of application : 29.08.2000

(51)Int.Cl.

G03F 7/075  
C08L 83/06  
G03F 7/039  
H01L 21/027

(21)Application number : 11-143614

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 24.05.1999

(72)Inventor : SAKAGUCHI SHINJI

(30)Priority

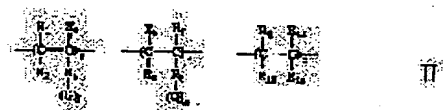
Priority number : 10354878 Priority date : 14.12.1998 Priority country : JP

## (54) POSITIVE TYPE SILICONE-CONTAINING PHOTSENSITIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a positive type silicone-containing photosensitive composition having high sensitivity and high resolution by incorporating a water-insoluble and alkali-soluble specified polymer, a specified polymer having solubility in an alkali developer increased by an acid and a specified N-containing compound.

**SOLUTION:** The photosensitive composition contains a water-insoluble and alkali-soluble polymer having repeating units of formula I, a compound which generates an acid when irradiated with active rays, a polymer having repeating units of formula II and an acid decomposable group and having solubility in an alkali developer increased by the action of an acid and a specified N-containing compound and/or a carboxyl substituted aliphatic amine. In formula I, X is -OH, a carboxyl or the like, R'-R'' are each hydroxy, an alkyl or the like, Y is an alkyl, alkoxy or the like, R0 is H, a halogen or the like and R<sub>α</sub>-R<sub>γ</sub> are each a single bond or the like. In formula II, R1-R3, R5-R7 and R9-R11 are each H, a halogen or the like and R4 and R8 are each a single bond or a di- to penta-valent group.



BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-235264

(P 2 0 0 0 - 2 3 5 2 6 4 A)

(43) 公開日 平成12年8月29日 (2000. 8. 29)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/075	511	G03F 7/075	511 2H025
C08L 83/06		C08L 83/06	4J002
G03F 7/039	601	G03F 7/039	601
H01L 21/027		H01L 21/30	502 R

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全49頁)

(21) 出願番号	特願平11-143614	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成11年5月24日 (1999. 5. 24)	(72) 発明者	坂口 新治 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平10-354878	(74) 代理人	100073874 弁理士 萩野 平 (外3名)
(32) 優先日	平成10年12月14日 (1998. 12. 14)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型シリコン含有感光性組成物

(57) 【要約】

【課題】 半導体デバイスの製造において、高感度で且つ高い解像力を安定して有し、特に0.2  $\mu$ m以下の微細パターンを形成する際、現像処理後の膜減りが少なく、酸素プラズマ工程でも寸法変動が少なく、保存安定性の良いポジ型感光性組成物を提供することにある。

【解決手段】 水には不溶性、アルカリには可溶性である特定構造のポリマーと、活性光線もしくは放射線の照射により酸を発生する化合物と、特定構造の繰り返し単位を有し、アルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する性質のあるポリマーと、特定構造を有する含窒素化合物とを含有するポジ型シリコン含有感光性組成物。

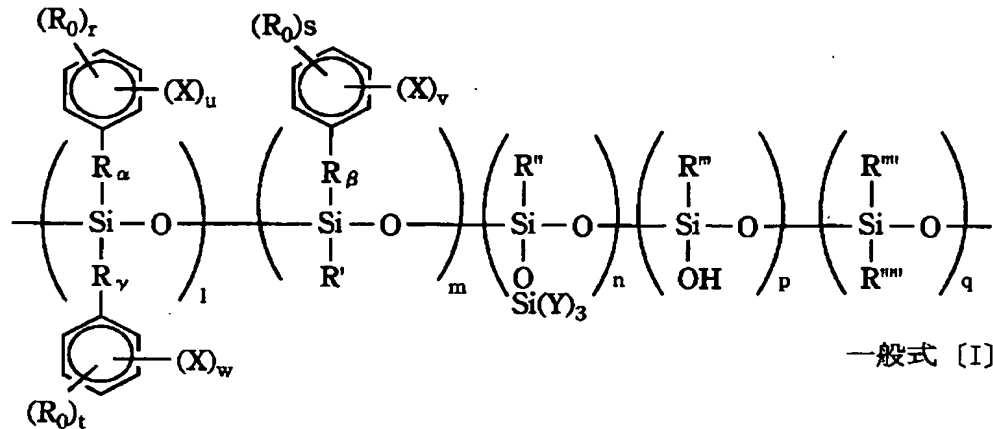
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 下記一般式〔I〕及び／又は〔II〕で表される繰り返し単位を有し、水には不溶性、アルカリには可溶性であるポリマーと、(b) 活性光線もしくは放射線の照射により酸を発生する化合物と、

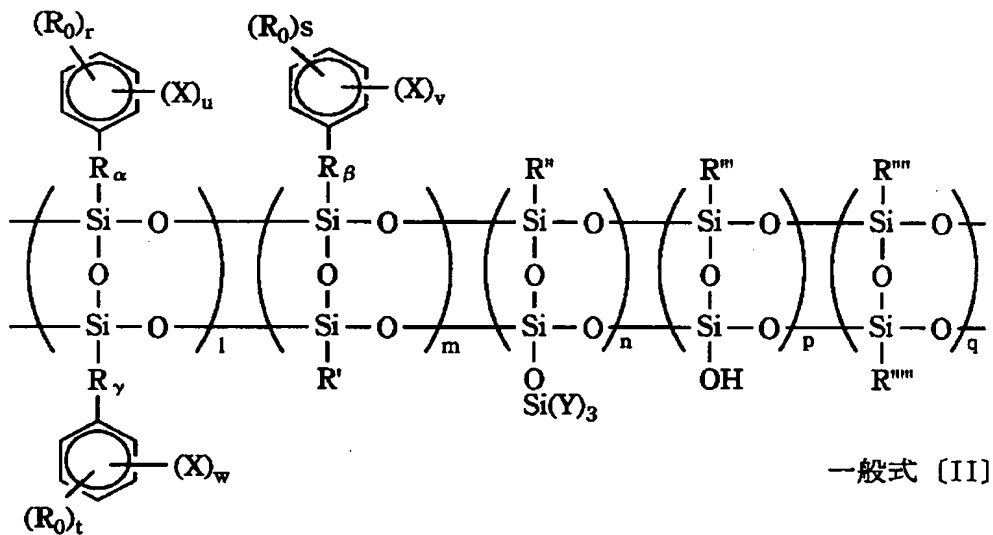
(c) 下記一般式〔III〕で表される繰り返し単位を有し、酸により分解し得る基を有し、アルカリ現像液中で

の溶解度が酸的作用により増大する性質のあるポリマーと(d) 下記一般式〔IV〕で表される含窒素化合物の少なくとも1種及び／又はカルボキシル基置換脂肪族アミンとを含有することを特徴とするポジ型シリコン含有感光性組成物。

## 【化1】



一般式〔I〕

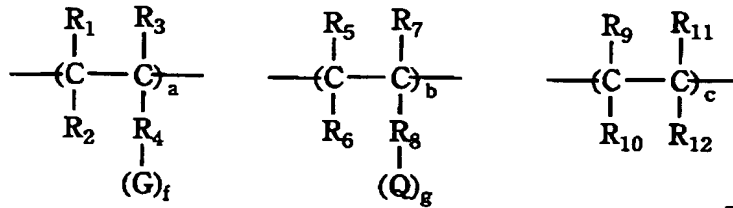


一般式〔II〕

〔一般式〔I〕、〔II〕中、  
Xは、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$ 基、 $-\text{CH}(\text{OH})-\text{R}$ 基、 $-\text{OH}$ 基及びカルボキシル基よりなる群から選択される基であり、式中の複数のXは同一でも異なってもよい。ここでRは、水素原子又は置換基を有していてもよい炭化水素基を示す。R'～R''''は、同一でも異なってもよく、水酸基、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アラルキル基及びフェニル基よりなる群から選ばれた基である。Yは、アルキル基、アルコキシ基又はシロキシル基である。R<sub>0</sub>は、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい、脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素基よりなる群から選ばれた基を表す。

r、s、tは、1～3の整数であり、u、v、wは1又は2の整数である。l、m、n及びqは、各々0又は正の整数であり、pは正の整数である。R<sub>α</sub>、R<sub>β</sub>、R<sub>γ</sub>はそれぞれ単結合、 $-(\text{CH}_2)_k-$ 、 $-(\text{Z}_\alpha)_j-$ 、 $-\text{R}_\delta-$ を表す。Z<sub>α</sub>は、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}_\epsilon)\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CON}(\text{R}_\epsilon)-$ を表す。R<sub>δ</sub>は、単結合、炭素数1～12のアルキレン、置換アルキレン、シクロアルキレン、アリーレン、又はアラルキレンを表す。R<sub>ε</sub>は、水素原子、置換されていてもよい炭素数1～10のアルキル基を表す。kは0又は正の整数であり、jは0又は1である。]

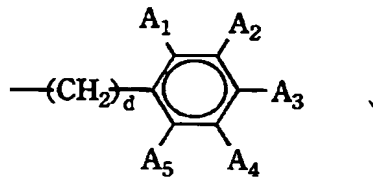
## 【化2】



一般式 [III]

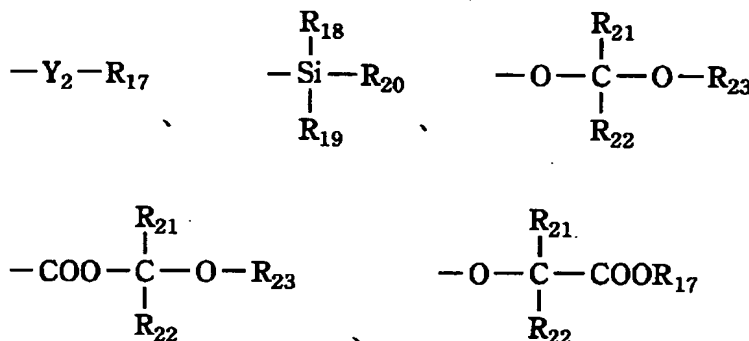
〔一般式 [III] 中、

$\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ 、 $\text{R}_5 \sim \text{R}_7$ 、 $\text{R}_9 \sim \text{R}_{11}$ は、同一でも異なっ  
ていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、 $-\text{COZ}\text{R}_3$ で 10  
示される基あるいは、置換基を有していてもよい、アル



$\text{A}_1 \sim \text{A}_5$ は、同一でも異なっていてよく、水素原子、  
 $-(\text{R}_{14})$ 、又は単結合を表し、 $\text{A}_1 \sim \text{A}_5$ のうち少なく  
とも1つは単結合を表す。 $\text{R}_{14}$ は上記 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ 、 $\text{R}_5 \sim$  20  
 $\text{R}_7$ 、 $\text{R}_9 \sim \text{R}_{11}$ と同義である。 $\text{R}_{15}$ は、単結合又は $-\text{R}_{30}-\text{Y}_3-$   
で表される基である。 $\text{Z}$ は単結合又は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NR}_{25}-$ のいずれかで示す基を表す。  
 $\text{Y}_3$ は、単結合、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$ 、又は $-\text{OC}(=\text{O})-$   
である。 $\text{R}_{13}$ 、 $\text{R}_{25}$ は、同一でも異なっていてよく、  
置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアル  
キル基又はアラルキル基を表す。 $\text{R}_{30}$ は、置換基を有  
していてもよい、アルキレン基又はシクロアルキレン基  
である。 $\text{R}_2$ と $\text{R}_4$ 、あるいは $\text{R}_6$ と $\text{R}_8$ とは、互いに結合  
して、下記に示す基を形成していてもよい。

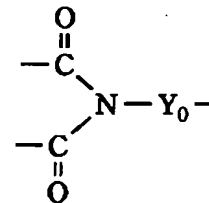
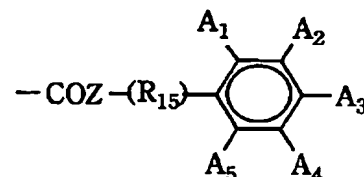
〔化4〕



$\text{Y}_2$ は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 又は $-\text{COO}-$   
のいずれかを表す。 $\text{R}_{13}$ 、 $\text{R}_{19}$ 、 $\text{R}_{21}$ 、 $\text{R}_{22}$ は、同一  
でも異なっていてよく、水素原子、又はハロゲン原子  
を置換基として有していてもよい炭素数1~4個のアル  
キル基である。 $\text{R}_{20}$ は、シリル基、オキシシリル基、又  
はハロゲン原子を置換基として有していてもよい炭素数  
1~4個のアルキル基である。 $\text{R}_{23}$ は、水酸基、ハロゲ  
ン原子、アシル基、置換基を有していてもよい、アルキ 50

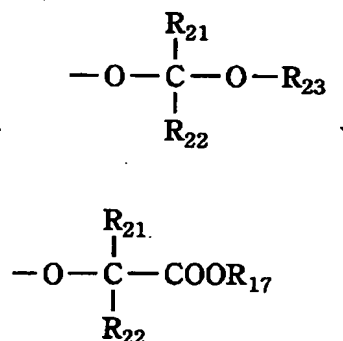
キル基、アラルキル基又はアルコキシ基である。 $\text{R}_4$ 、  
 $\text{R}_8$ は、同一でも異なっていてよく、単結合又は下記  
式で表される2~5個の基である。

〔化3〕



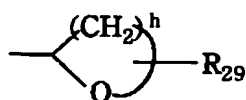
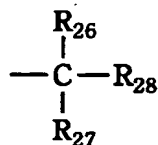
上記の基中、 $\text{Y}_0$ は上記 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_8$ と同義であり、 $\text{Y}_0$ が  
あるいは $\text{Q}$ と結合する。 $\text{G}$ は、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CONHCOR}_{16}$ 、 $-\text{CONHSO}_2-\text{R}_{16}$ 及び $-\text{SO}_2$ 、  
 $\text{NH}-\text{R}_{16}$ よりなる群から選ばれた基を表す。 $\text{R}_{16}$ は、  
置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキ  
ル基、アシル基又はアリール基である。 $\text{Q}$ は、下記に示  
す群から選ばれた基を表す。

〔化5〕

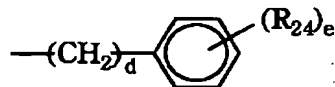


ル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル  
基、アリロキシアルキル基、アラルキルオキシアルキル  
基；又はシクロアルキル-アルキル基である。 $\text{R}_{17}$ は、  
下記に示す基のいずれかを表す。

〔化6〕



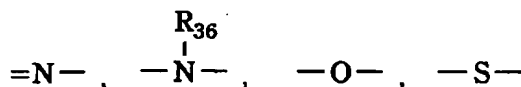
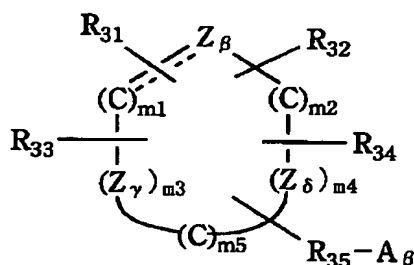
上記 $R_{26}$ 、 $R_{27}$ は、各々上記 $R_{13}$ 、 $R_{19}$ 、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ と同義である。 $R_{28}$ は、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基である。 $R_{26}$ と $R_{27}$ 及び／又は $R_{28}$ とが互いに結合して4～9員の単環もしくは多環を形成してもよい。 $R_{29}$  10



上記式中、 $Z$ 、 $R_{15}$ は、前記と同義である。 $R_{24}$ は、前記 $R_{29}$ と同義である。 $a$ 、 $c$ 、 $d$ は各々、0又は正の整数であり、 $b$ は正の整数である。 $e$ は0又は1～4の整数であり、 $f$ 、 $g$ は各々1～4の整数であり、 $h$ は1～6の整数である。]

【化8】

一般式〔IV〕

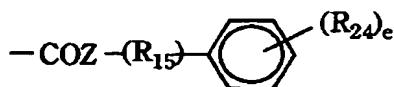


$R_{31}$ 、 $R_{32}$ 、 $R_{33}$ 、 $R_{34}$ 、 $R_{35}$ は、同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、オキソ基、置換基を有してもよいアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシルアミノ基、カルボキシ基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルバモイル基、アルキルカルバモイル基、アルコキシカルボニル基、ホルミル基、アミノ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルケニル基、スチリル基、又はアリールスルホニル基を表す。また、 $R_{31}$ 、 $R_{32}$ 、 $R_{33}$ 、 $R_{34}$ 、 $R_{35}$ のいずれかの基を介してビス体を形成してもよい。 $A_\beta$ は、水素原子、又は下記式で表される基である。

【化11】

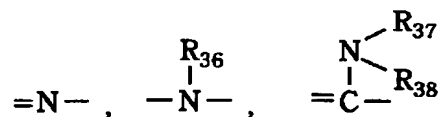
は、水素原子、ハロゲン原子あるいは、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニル基である。 $R_{12}$ は、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、アラルキル基あるいはアルコキシ基、もしくは、 $-COZR_{13}$ （ $Z$ 、 $R_{13}$ は前記と同義である）で表される基、又は下記に示すいずれかの置換基である。

【化7】



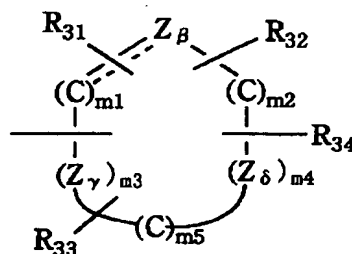
〔 $Z_\beta$ は、下記式で表されるいずれかの基である。

【化9】



$Z_\gamma$ 、 $Z_\delta$ は、それぞれ下記式で表されるいずれかの基である。

【化10】



$R_{36}$ 、 $R_{37}$ 、 $R_{38}$ は、同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アシル基、カルバモイル基、又はアルキルカルバモイル基を表す。 $m_1$ 、 $m_2$ 、 $m_3$ 、 $m_4$ 、 $m_5$ は0又は1～6の整数である。但し、 $m_1$ 、 $m_2$ 、 $m_3$ 、 $m_4$ 及び $m_5$ の総和は4～6である。 $R_{31}$ 、 $R_{32}$ 、 $R_{33}$ 、 $R_{34}$ 、 $R_{35}-A_\beta$ は、互いに結合して、5～7員の炭化水素環又はヘテロ環を形成してもよい。]

【発明の詳細な説明】

【0001】

50 【発明の属する技術分野】本発明は、紫外線、遠紫外

線、X線、電子線、分子線、 $\gamma$ 線、シンクロトロン放射線等の放射線による露光用のポジ型シリコン含有感光性組成物に関し、さらに詳しくは、IC等の半導体製造工程で例えば回路基板等を製造する際に用いる、特に高い解像力と感度、矩形な断面形状又は広いプロセス許容性をそなえた微細加工用ポジ型シリコン含有感光性組成物に関する。本発明のポジ型シリコン含有感光性組成物は、次のような工程で用いることができる。例えば、半導体ウェハ、又はガラス、セラミックス、金属等の基板上に又はそれらの上に反射防止層や有機膜を設置した上にスピン塗布法又はローラー塗布法で0.01~3 $\mu$ mの厚みに塗布される。その後、加熱、乾燥し、露光マスクを介して回路パターン等を活性光線照射等により焼き付け、現像してポジ画像が得られる。更にこのポジ画像をマスクとしてエッチングすることにより基板にパターン状の加工を施すことができる。代表的な応用分野にはIC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、光デバイス、マイクロシン、更にその他のフォトファブリケーション工程等がある。

#### 【0002】

【従来の技術】LSIの高集積化にともない従来の単層レジストでは解像限界が明らかになり、レジストを単層ではなく多層化することにより、膜厚が厚くしかも微細な高形状比パターンを形成する方法が提案されている。すなわち、第1層目に有機高分子の厚膜を形成し、その上の第2層に薄膜のレジスト材料層を形成したのち、第2のレジスト材料に高エネルギー線を照射し、現像する。それにより得られるパターンをマスクとして第1の有機高分子を酸素プラズマエッチング(O<sub>2</sub>RIE)で異方エッチングすることにより矩形形状性の高いパターンを得ようとするものである(リン、ソリッドステートテクノロジー 第24巻 第73ページ(1981)参照)。

【0003】この場合、第2のレジスト材料層は、O<sub>2</sub>RIE耐性が高くなければならないので、シリコン含有ポリマーを用いることが提案されている。例えば、パンパロンはシリル化ポリオレフィンスルフィンを報告している(アメリカンケミカルソサイエティ シカゴミティング予稿集 325ページ(1985)参照)。また、ポウテンらはポリトリメチルシリルブテニルスルフォンを報告している(ソサイエティ オブ フォトオブチカル イン ストルメンティション エンジニアリング アブストラクト 631-01 14ページ(1986)参照)。しかしながら、これらのレジスト材料はシリコン含有率が低く、またシリコンが側鎖に導入されているため、酸素プラズマに対する耐性が十分でなく、第1層目の有機高分子をエッチングするときのマスクにはならなかった。また、高解像性のパターン形成のためにはアルカリ現像が可能な非膨潤形レジストが必要であった。

【0004】この酸素プラズマ耐性を有し、アルカリ現像適性のあるレジスト開発を目指して数々の試みがなされ、また一部はg線露光(露光波長436nm)用等で用いられてきた。例えば、特開平1-283555、特開平4-36754、特開平4-130324、特開平2-29652号の各公報等が挙げられる。しかし、これらはKrFエキシマレーザー光等を用いる0.3 $\mu$ m以下の微細パターン形成用には露光光に対する光吸収が大きいため、高解像力で矩形な形状を得ることができないという問題があった。

【0005】この露光光に対する光吸収を低減するために、少量の光酸発生剤と、発生した酸によりアルカリ不溶性基が分解してアルカリ可溶性となる化合物を用いて解決しようとする試みも数多くなされてきた。例えば、特開昭63-218948、同63-241542、特開平4-245248、同6-184311等が挙げられる。

【0006】しかし、こうした試みでも最先端の0.2 $\mu$ m以下の微細パターン形成用に適用すると、光の回折現象により未露光部分と言えども一部分露光されるために現像後の膜減りが大きく矩形形状が得られなかった。また、一部のものではレジスト中のシリコン含量が低いために次の酸素プラズマ工程での下層へのパターン転写の際に、寸法シフトが大きくなり、マスクの寸法を再現し難いという問題があった。また、レジストの保存性が悪く、一定期間保存した後にパターンの形成が不可であったり、感度、解像度が変化してしまい、安定した性能が得られないという問題があった。

【0007】感光性組成物に含窒素化合物を添加することにより、感光性組成物の特性を変更する試みもなされてきてはいる。例えば特開昭63-149640号、特開平5-232706号、同5-249662号、同6-266111号各公報等に一部記載されている。しかし、これらの方法は、一部効果が観られる場合があるが、不思議なことに、感光性組成物の保存期間中に解像力や感度の変化がむしろ増幅されたり、また場合によっては全くパターン形成が不可能になってしまうということが認められた。

#### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、半導体デバイスの製造において、高感度で且つ高い解像力を安定して有する感光性組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、Deep-UV領域(遠紫外領域)での光吸収が小さく、短波長光源に対応し得る感光性組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、特に0.2 $\mu$ m以下の微細パターンを形成する際に、現像処理後の膜減りが少なく、矩形形状を安定して与える感光性組成物を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、酸素プラズマ工程で、下層へのパターンの転写の際に寸法シフト(寸法変動)が少なく、寸法再現性に優

れた感光性組成物を提供することにある。

【0009】

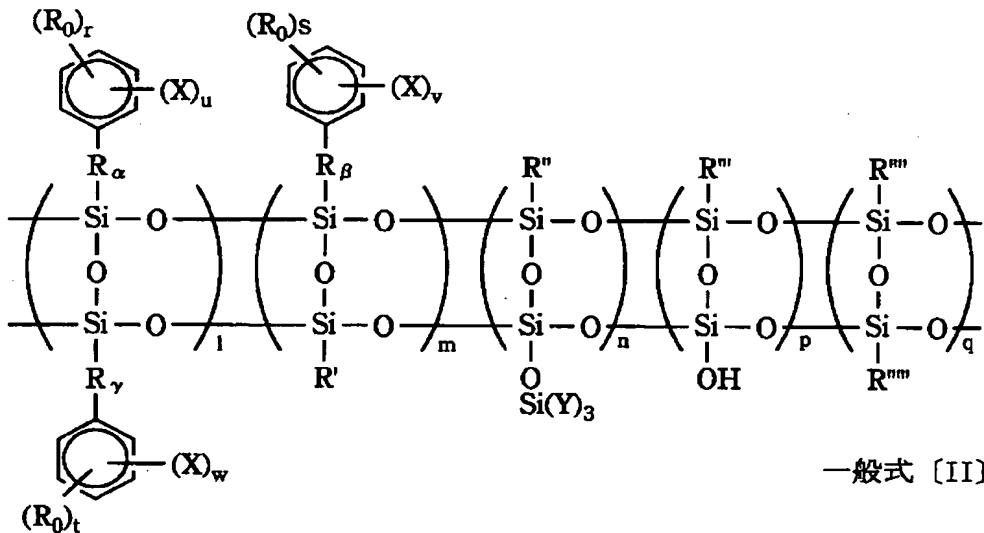
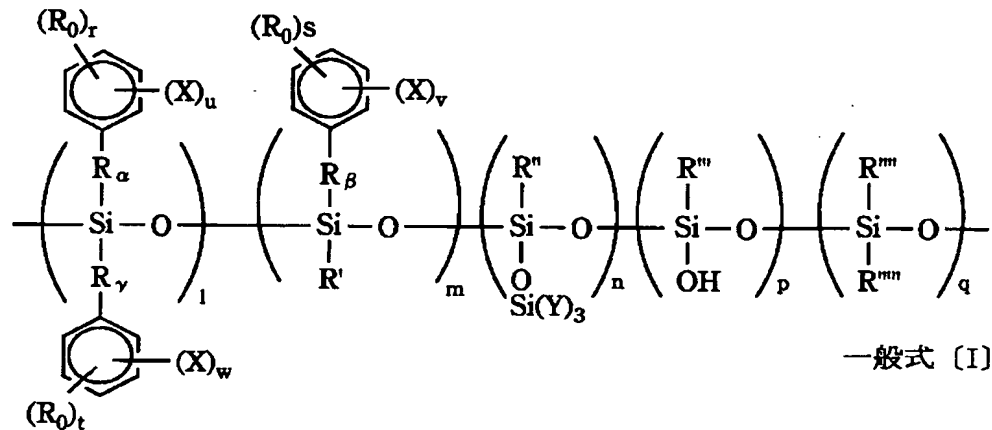
【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記諸特性に留意し、鋭意検討した結果、本発明を完成させるに至った。即ち、本発明の目的は、下記のポジ型シリコン含有感光性組成物により達成される。

(1) (a) 下記一般式〔I〕及び／又は〔II〕で表される繰り返し単位を有し、水には不溶性、アルカリには可溶性であるポリマーと、(b) 活性光線もしくは放射

線の照射により酸を発生する化合物と、(c) 下記一般式〔III〕で表される繰り返し単位を有し、酸により分解し得る基を有し、アルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する性質のあるポリマーと(d) 下記一般式〔IV〕で表される含窒素化合物の少なくとも1種及び／又はカルボキシル基置換脂肪族アミンとを含有することを特徴とするポジ型シリコン含有感光性組成物。

【0010】

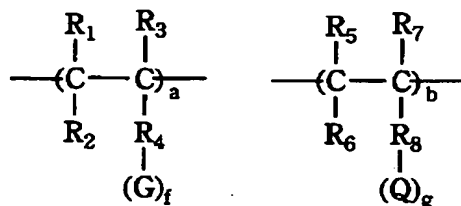
【化12】



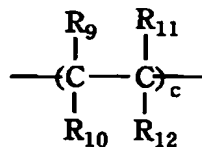
【0011】〔一般式〔I〕、〔II〕中、Xは、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$ 基、 $-\text{CH}(\text{OH})-\text{R}$ 基、 $-\text{OH}$ 基及びカルボキシル基よりなる群から選択される基であり、式中の複数のXは同一でも異なってもよい。ここでRは、水素原子又は置換基を有していてもよい炭化水素基を示す。R'～R'''は、同一でも異なってもよく、水酸基、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アラ

基よりなる群から選ばれた基を表す。r、s、tは、1～3の整数であり、u、v、wは1又は2である。l、m、n及びqは、各々0又は正の整数であり、pは正の整数である。Rα、Rβ、Rγはそれぞれ単結合、 $-(\text{CH}_2)_k-(\text{Z}\alpha)-\text{R}\delta-$ を表す。Zαは、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}\epsilon)-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CON}(\text{R}\epsilon)-$ を表す。Rδは、単結合、炭素数1～12のアルキレン、置換アルキレン、シクロアルキレン、アリール、又はアラルキレンを表す。Rεは、水素原子、置換されていてもよい炭素数1～10のアルキル基を表す。kは0又は正の整数であり、jは0又は1である。]

【0012】



【化13】



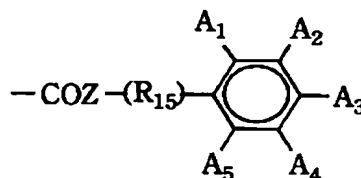
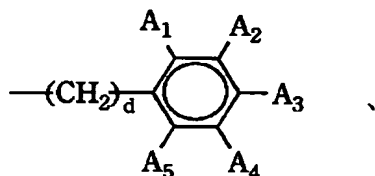
一般式【III】

【0013】〔一般式【III】中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ 、 $\text{R}_5 \sim \text{R}_7$ 、 $\text{R}_9 \sim \text{R}_{11}$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、 $-\text{COZ}\text{R}_{13}$ で示される基あるいは、置換基を有していてもよい、アルキル基、アラルキル基又はアルコキシ基である。 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_8$ は、同一でも異

なってもよく、単結合又は下記式で表される2～5価の基である。

【0014】

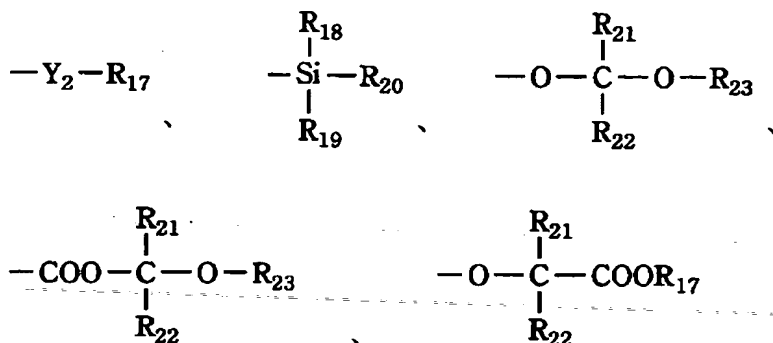
【化14】



【0015】 $\text{A}_1 \sim \text{A}_5$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、 $-(\text{R}_{14})_n$ 又は単結合を表し、 $\text{A}_1 \sim \text{A}_5$ のうち少なくとも1つは単結合を表す。 $\text{R}_{14}$ は上記 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ 、 $\text{R}_5 \sim \text{R}_7$ 、 $\text{R}_9 \sim \text{R}_{11}$ と同義である。 $\text{R}_{15}$ は、単結合又は $-\text{R}_{10}-\text{Y}_3-$ で表される基である。 $\text{Z}$ は単結合又は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NR}_{25}-$ のいずれかで示す基を表す。 $\text{Y}_3$ は、単結合、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$ 、又は $-\text{OC}(=\text{O})-$ である。 $\text{R}_{13}$ 、 $\text{R}_{25}$ は、同一でも異なってもよく、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基又はアラルキル基を表す。 $\text{R}_{10}$ は、置換基を有していてもよい、アルキレン基又はシクロアルキレン基である。 $\text{R}_2$ と $\text{R}_4$ 、あるいは $\text{R}_6$ と $\text{R}_8$ とは、互いに結合して、下記に示す基を形成していてもよい。

【0016】

【化15】



【0019】 $\text{Y}_2$ は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 又は $-\text{COO}-$ のいずれかを表す。 $\text{R}_{18}$ 、 $\text{R}_{19}$ 、 $\text{R}_{21}$ 、 $\text{R}_{22}$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、又はハロゲン原子を置換基として有していてもよい炭素数1

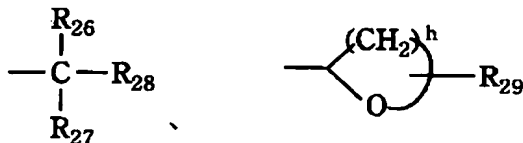
～4個のアルキル基である。 $\text{R}_{20}$ は、シリル基、オキシシリル基、又はハロゲン原子を置換基として有していてもよい炭素数1～4個のアルキル基である。 $\text{R}_{23}$ は、水酸基、ハロゲン原子、アシル基、置換基を有していても



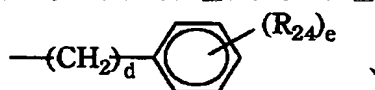
よい、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アリロキシアルキル基、アラルキルオキシアルキル基、又はシクロアルキル-アルキル基である。R<sub>17</sub>は、下記に示す基のいずれかを表す。

【0020】

【化17】

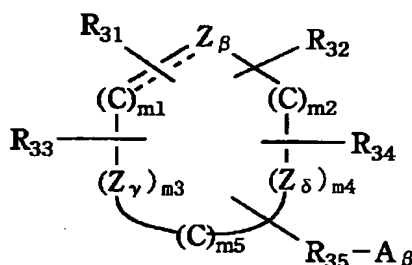


【0021】上記R<sub>26</sub>、R<sub>27</sub>は、各々上記R<sub>13</sub>、R<sub>15</sub>、R<sub>21</sub>、R<sub>22</sub>と同義である。R<sub>28</sub>は、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又



【0023】上記式中、Z、R<sub>15</sub>は、前記と同義である。R<sub>24</sub>は、前記R<sub>23</sub>と同義である。a、c、dは各々、0又は正の整数であり、bは正の整数である。eは0又は1～4の整数であり、f、gは各々1～4の整数

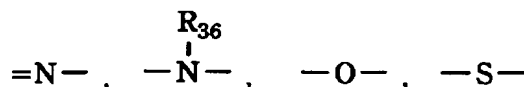
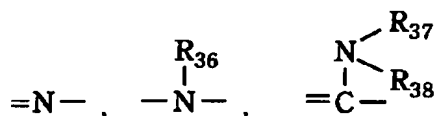
一般式 [IV]



【0025】〔Z<sub>β</sub>は、下記式で表されるいずれかの基である。】

【0026】

【化20】

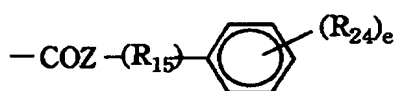


【0029】R<sub>31</sub>、R<sub>32</sub>、R<sub>33</sub>、R<sub>34</sub>、R<sub>35</sub>は、同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、オキソ基、置換基を有してもよいアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシルアミノ基、カルボキシ基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルバモイル基、アルキルカルバモイル基、アルコキシカルボニル基、ホルミル基、アミノ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルケニル基、スチリル基、又はアリールスルホニル基を表す。また、R<sub>31</sub>、R<sub>32</sub>、R<sub>33</sub>、R<sub>34</sub>、R<sub>35</sub>のいずれ

はアラルキル基である。R<sub>26</sub>とR<sub>27</sub>及び／又はR<sub>28</sub>とが互いに結合して4～9員の単環もしくは多環を形成してもよい。R<sub>29</sub>は、水素原子、ハロゲン原子あるいは、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニル基である。R<sub>12</sub>は、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、アラルキル基あるいはアルコキシ基、もしくは、-COZ R<sub>13</sub> (Z、R<sub>13</sub>は前記と同義である) で表される基、又は下記に示すいずれかの置換基である。

【0022】

【化18】



であり、hは1～6の整数である。】

【0024】

【化19】

【0027】Z<sub>γ</sub>、Z<sub>δ</sub>は、それぞれ下記式で表されるいずれかの基である。

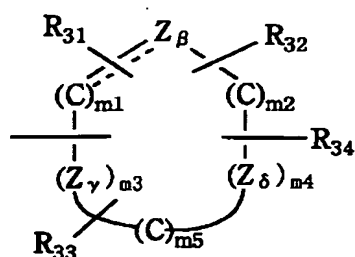
【0028】

【化21】

かの基を介してビス体を形成してもよい。A<sub>β</sub>は、水素原子、又は下記式で表される基である。

【0030】

【化22】



【0031】 $R_{31}$ 、 $R_{32}$ 、 $R_{33}$ は、同一でも異なってもよく、それぞれ水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アシル基、カルバモイル基、又はアルキルカルバモイル基を表す。 $m_1$ 、 $m_2$ 、 $m_3$ 、 $m_4$ 、 $m_5$ は0又は1～6の整数である。但し、 $m_1$ 、 $m_2$ 、 $m_3$ 、 $m_4$ 及び $m_5$ の総和は4～6である。 $R_{31}$ 、 $R_{32}$ 、 $R_{33}$ 、 $R_{34}$ 、 $R_{35}-A$ は、互いに結合して、5～7員の炭化水素環又はヘテロ環を形成してもよい。]

#### 【0032】

【発明の実施の形態】以下、発明の実施の形態を明らかにするが、本発明はこれに限定されない。本発明のポジ型シリコン含有感光性組成物は、成分(a)のポリマーと、成分(b)の化合物と、成分(c)のポリマーと、成分(d)の含窒素化合物を含有する。成分(a)のポリマーは、例えば特開平1-283555号公報、同6-184311号公報、同8-160620号公報、特開昭63-241542号公報、特開平4-36754号公報、特公平7-120044号公報、同7-69608号公報、同5-58446号公報、米国特許第4822716号明細書等に記載の合成法を参考にして当業者において適切に合成することができる。本発明の目的をより高度に達成するためには、(a)成分のシリコン含有量が高いことが好ましく、具体的には、

(a)成分のポリマー中3～50重量%含有することが好ましく、より好ましくは5～35重量%である。この点では、(a)成分の中では一般式[II]で表される繰り返し単位を主要構造として有するポリマーの方がより好ましい。

【0033】Rの炭化水素基としては、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルコキシカルボニル基、アシロキシ基、アシル基等が挙げられ、好ましくは、アルキル基、例えば、炭素数1～12のメチル基、エチル基、ブチル基等が挙げられる。Xはアセチル基が好ましい。R'～R''''のアルキル基としては、好ましくは炭素数1～12の、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、クロロメチル基、プロモメチル基等が挙げられ、シクロアルキル基としては、好ましくは炭素数3～15の、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基、p-イソプロピルシクロヘキシル基等が挙げられ、アルケニル基としては、好ましくは炭素数2～12の、例えば、アリ

ル基、イソプロペニル基、ブテニル基等が挙げられ、アラルキル基としては、好ましくは炭素数7～16の、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルエチル基等が挙げられ、アルコキシ基としては、好ましくは炭素数1～8の、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等が挙げられる。R'～R''''としては、メチル基、シクロヘキシル基、メトキシ基、エトキシ基が好ましい。

【0034】Yのアルキル基としては、好ましくは炭素数1～12の、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、クロロメチル基等が挙げられ、アルコキシ基としては、好ましくは炭素数1～8の、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等が挙げられ、シロキシル基としては、好ましくは炭素数1～18の、例えば、トリメチルシロキシル基、トリエトキシシロキシル基等が挙げられる。Yは例えばメチル基、メトキシ基等が好ましい。R<sub>0</sub>の脂肪族炭化水素基としては、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルコキシカルボニル基、アシロキシ基、アシル基等が挙げられ、アルキル基としては、好ましくは炭素数1～12の、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、オクチル基等が挙げられる。アルコキシ基あるいはアルコキシカルボニル基のアルコキシ基としては、好ましくは炭素数1～12の、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基等が挙げられる。アシル基としては、好ましくは炭素数1～9の、例えば、ホルミル基、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基等が挙げられる。アルケニル基としては、好ましくは炭素数2～12の、例えば、アリル基、イソプロペニル基、ブテニル基等が挙げられる。アシロキシ基としては、好ましくは炭素数1～8の、例えば、ホルミルオキシ基、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、アクリロイルオキシ基、クロトノイルオキシ基等が挙げられる。芳香族炭化水素基としては、好ましくは炭素数6～16の、例えば、フェニル基、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。R<sub>0</sub>は、水素原子又は、炭素数1～6個の、アルキル基、アルコキシ基あるいはアシル基が好ましい。より好ましくは、水素原子又は炭素数1～6個のアルキル基である。

【0035】Rの炭化水素基、R'～R''''のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基及びフェニル基は、さらに置換基を有していてもよく、その場合の置換基としては、例えば、Cl、Br、F等のハロゲン原子、-CN基、-OH基、炭素数1～4個のアルキル基、炭素数3～8個のシクロアルキル基、炭素数1～4個のアルコキシ基、炭素数1～4個のアシル基、アシルアミノ基、フリル基、フルフリル基、ピラニル基、アラルキル基、アリロキシアルキル基、シリル基等が挙げられる。アラルキル基としては、ベンジル、フ

エネチルを例示できる。アリロキシアルキル基としては、フェノキシエチルを例示できる。シリルとしては、トリメチルシリル、トリメトキシシリルを例示できる。これらの中でも合成の容易性を考慮すれば、ハロゲン原子、-CN基、アルコキシ基、アルキル基、シリル基等が好ましい。

【0036】 $l$ 、 $m$ 、 $n$ 、 $p$ 、 $q$ については、下記条件が好ましく、

$$l / l+m+n+p+q = 0.05 \sim 0.95,$$

$$m / l+m+n+p+q = 0 \sim 0.95,$$

$$n / l+m+n+p+q = 0 \sim 0.95,$$

$$p / l+m+n+p+q = 0.02 \sim 0.5,$$

$$q / l+m+n+p+q = 0 \sim 0.95,$$

より好ましくは、

$$l / l+m+n+p+q = 0.2 \sim 0.9,$$

$$m / l+m+n+p+q = 0 \sim 0.7,$$

$$n / l+m+n+p+q = 0 \sim 0.5,$$

$$p / l+m+n+p+q = 0.05 \sim 0.3,$$

$$q / l+m+n+p+q = 0 \sim 0.7,$$

である。

【0037】 $R\alpha$ 、 $R\beta$ 、 $R\gamma$ はそれぞれ単結合又は $-(CH_2)_k-$ が好ましい。ここで、 $k$ は1~6の整数、好ましくは1である。 $r$ 、 $s$ 、 $t$ 、 $u$ 、 $v$ 、 $w$ は1が好ましい。

【0038】成分(a)のポリマーの重量平均分子量(GPC法によるポリスチレン換算値)は特に制限はないが、成分(c)ポリマーとの相溶性、有機溶媒への溶解性等の点からは400~5万が好ましく、更に800~1万、特に1000~8000の範囲が好ましい。

【0039】本発明で使用される成分(b)は、活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物である。光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光により酸を発生する化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0040】たとえばS. I. Schlesinger, *Photogr. Sci. Eng.*, 18, 387(1974)、T. S. Bal et al, *Polymer*, 21, 423(1980)等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同Re 27,992号、特開平3-140140号等に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, *Macromolecules*, 17, 2468(1984)、C. S. Wen et al, *Tech. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct(1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307(1977)、*Chem. & Eng. News*, Nov. 28, p31(1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150,848号、特開平2-296,514号等に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, *Polymer J.* 17, 73(1985)、J. V. Crivello et al, *J. Org. Chem.*, 43, 3055(1978)、W. R. Watt et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 22, 1789(1984)、J. V. Crivello et al, *Polymer Bull.*, 14, 279(1985)、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 14(5), 1141(1981)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 2877(1979)、欧州特許第370,693号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同3,902,114号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、独国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号等に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307(1977)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047(1979)等に記載のセレニウム塩、C. S. Wen et al, *Tech. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct(1988)等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K. Meier et al, *J. Rad. Curing*, 13(4), 26(1986)、T. P. Gill et al, *Inorg. Chem.*, 19, 3007(1980)、D. Astruc, *Acc. Chem. Res.*, 19(12), 377(1986)、特開平2-161445号等に記載の有機金属/有機ハロゲン化物、S. Hayase et al, *J. Polymer Sci.*, 25, 753(1987)、E. Reichmanis et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 23, 1(1985)、Q. Q. Zhu et al, *J. Photochem.*, 36, 85, 39, 317(1987)、B. Amit et al, *Tetrahedron Lett.*, (24) 2205(1973)、D. H. R. Barton et al, *J. Chem. Soc.*, 3571(1965)、P. M. Collins et al, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1695(1975)、M. Rudinstein et al, *Tetrahedron Lett.*, (17), 1445(1975)、J. W. Walker et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 7170(1988)、S. C. Busman et al, *J. Imaging Technol.*, 11(4), 191(1985)、H. M. Houlihan et al, *Macromolecules*, 21, 2001(1988)、P. M. Collins et al, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 532(1972)、S. Hayase et al, *Macromolecules*, 18, 1799(1985)、E. Reichmanis et al, *J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol.*, 130(6)、F. M. Houlihan et al, *Macromolecules*, 21, 2001(1988)、欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載のオーニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M. TUNOOKA et al, *Polymer Preprints Japan*, 35(8)、G. Berner et al, *J. Rad. Curing*, 13(4)、W. J. Mijs et al, *Coating Technol.*, 55(697), 45(1983)、Akzo, H. Adachi et al, *Polymer Preprints, Japan*, 37(3)、欧州特許第0199,672号、同84515号、同044,115号、

10

20

30

40

50

同618,564号、同0101,122号、米国特許第4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特開平3-140109号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号等に記載のジスルホン化合物を挙げることができる。

【0041】また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、M. E. Woodhouse et al, J. Am. Chem. Soc., 104, 5586(1982)、S. P. Pappas et al, J. Imaging Sci., 30(5), 218(1986)、S. Kondo et al, Makromol. Chem., Rapid Commun., 9, 625(1988)、Y. Yamada et al, Makromol. Chem., 152, 153, 163(1972)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845(1979)、米国特許第3,849,137号、独国特許第3914407、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。さらにV. N. R. Pillai, Synthesis, (1), 1(1980)、A. Abad et al, Tetrahedron Lett., (47) 4555(1971)、D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329(1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0042】これらの中でも、露光による酸の発生効率、酸の適性拡散、レジスト中での安定性等の観点からジアゾジスルホン化合物、置換又は非置換のジアリールヨードニウム又はトリアリールスルホニウムの塩、特に置換又は非置換のアリールスルホン酸塩、カンファースルホン酸塩等が好ましい。

【0043】以下、(c)成分であるポリマーについて説明する。一般式〔III〕において、アルキル基としては、好ましくは炭素数1～12の、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、オクチル基等が挙げられる。シクロアルキル基としては、好ましくは炭素数3～16の、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等が挙げられる。アラルキル基としては、好ましくは炭素数7～16の、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルエチル基等が挙げられる。アルコキシ基またはアルコキシカルボニル基のアルコキシ基としては、好ましくは炭素数1～12の、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基等が挙げられる。アシル基としては、好ましくは炭素数1～12の、例えば、ホルミル基、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基等が挙げられる。アシルアミノ基としては、好ましくは炭素数1～12の、例えば、ホルミルアミノ基、アセチルアミノ基等が挙げられる。アリール基とし

ては、好ましくは炭素数6～16の、例えば、フェニル基、ピフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。アルケニル基としては、好ましくは炭素数2～12の、例えば、アリル基、イソプロペニル基、ブテニル基等が挙げられる。

【0044】シリル基としては、好ましくは炭素数1～18の、例えば、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基等が挙げられる。オキシシリル基としては、好ましくは炭素数3～12の、例えば、トリメチルシリルオキシ基、トリメトキシシリルオキシ基、トリエトキシシリルオキシ基等が挙げられる。アリロキシアルキル基としては、好ましくは炭素数7～16の、例えば、フェノキシエチル基、フェノキシプロピル基、ナフトキシエチル基等が挙げられる。アラルキルオキシアルキル基としては、好ましくは炭素数8～18の、例えば、ベンジルオキシエチル基、フェネチルオキシエチル基等が挙げられる。シクロアルキル-アルキル基としては、好ましくは炭素数6～12の、例えば、シクロペンチルメチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基等が挙げられる。

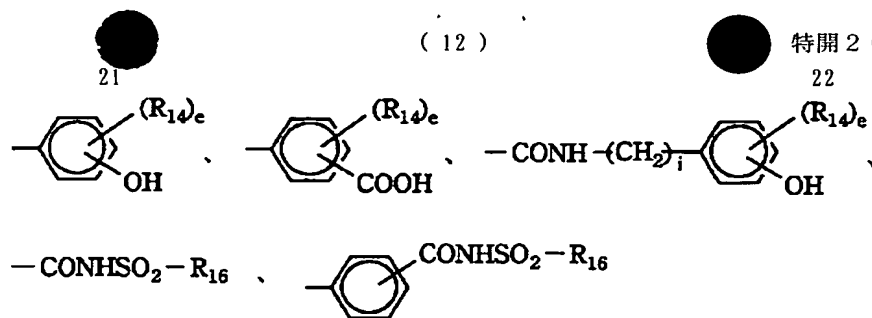
【0045】アルキレン基としては、好ましくは炭素数1～8の、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等が挙げられる。シクロアルキレン基としては、好ましくは炭素数3～10の、例えば、シクロヘキシレン基、シクロペンチレン基、シクロヘブチレン基等が挙げられる。

【0046】一般式〔III〕における上記各置換基に更なる置換基を有していてもよい場合、その更なる置換基としては、例えば次のようなものを例示できる。すなわち、Cl、Br、F等のハロゲン原子、-CN基、-OH基、炭素数1～4個のアルキル基、炭素数3～8個のシクロアルキル基、炭素数1～4個のアルコキシ基、アセチルアミノ基等のアシルアミノ基、ベンジル基やフェネチル基等のアラルキル基、フェノキシエチル基等のアリロキシアルキル基、トリメチルシリル基やトリメトキシシリル基等のシリル基を挙げることができる。しかも、置換基の範囲はこれらに限定されるものではない。成分(a)との相溶性、現像液適性や本発明の目的を高度に達成させる観点等から、一般式〔III〕の $R_1 \sim R_3$ 、 $R_5 \sim R_7$ 、 $R_9 \sim R_{11}$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基が好ましく、特に水素原子又はメチル基が好ましい。

【0047】一般式〔III〕中、 $-R_i-(G)_i$ で表される基は、より具体的には以下の基が好ましい。なお、 $i$ は0又は1～6の正数を表す。

【0048】

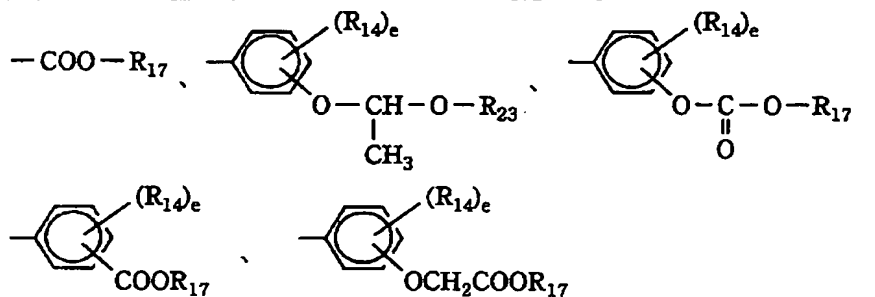
【化23】



【0049】一般式〔III〕中、—R<sub>8</sub>—(Q)<sub>g</sub>で表される基は、より具体的には以下の基が好ましい。

【0050】

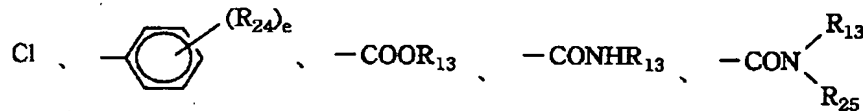
【化24】



【0051】R<sub>12</sub>は、より具体的には炭素数1～15個のアルキル基、あるいは以下の基が好ましい。

【0052】

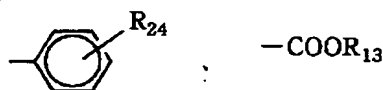
【化25】



【0053】R<sub>12</sub>は、その中でも特に以下の基が好ましい。

【0054】

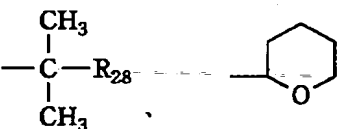
【化26】



【0055】R<sub>14</sub>は、より具体的には炭素数1～4個のアルキル基、炭素数1～4個のアルコキシ基、アセチル基、塩素原子が好ましい。R<sub>15</sub>あるいはR<sub>25</sub>は、炭素数1～12個のアルキル基、炭素数5～7個のシクロアルキル基、フェニル基又はアラルキル基が好ましい。R<sub>16</sub>は、具体的には炭素数1～4個のアルキル基、シクロヘキシル基、フェニル基、カンファー基が好ましい。R<sub>17</sub>は、具体的には次のような基が好ましい。

【0056】

【化27】



【0057】R<sub>23</sub>は、ハロゲン原子、炭素数1～4個のアルキル基、アルコキシ基、—OH基、アセチル基、全炭素数が10以下で、アルコキシカルボニル基が置換しているアルキル基、炭素数5～7個のシクロアルキル

基、ベンジル基、フェネチル基、炭素数8～12個のフェニルオキシアルキル基、炭素数8～12個のシクロヘキシルアルキル基が好ましい。R<sub>21</sub>は、水素原子、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、炭素数1～4個のアルキル基、アルコキシ基、アセチル基、アルコキシカルボニル基が好ましい。R<sub>22</sub>としては、メチル基、エチル基、R<sub>23</sub>と結合して炭素数5～7個の環を形成するものが好ましい。

【0058】a、b、cは、a/a+b+c=0.05～0.95、b/a+b+c=0.1～0.95、c/a+b+c=0.05～0.85である場合が好ましく、より好ましくは、a/a+b+c=0.2～0.8、b/a+b+c=0.15～0.60、c/a+b+c=0.1～0.5である。dは、好ましくは0又は1であり、特に0が好ましい。eは好ましくは0、1、2であり、特に0又は1が好ましい。fは好ましくは1又は2であり、特に1が好ましい。gは好ましくは1又は2であり、特に1が好ましい。hは好ましくは3～5であり、特に3又は4が好ましい。

【0059】成分(c)のポリマーには、上記一般式〔III〕の各繰返し単位を各々二種以上含まれてもよい。本発明における成分(c)のポリマーは、架橋成分を含んでいてもよい。そのような架橋成分としては、前記Qを含む成分において、R<sub>17</sub>、R<sub>20</sub>、R<sub>23</sub>が2個の基になって、—R<sub>8</sub>—Q—R<sub>8</sub>—で表される結合をなすものが挙げられる。本発明に用いられる成分(c)のポリマ

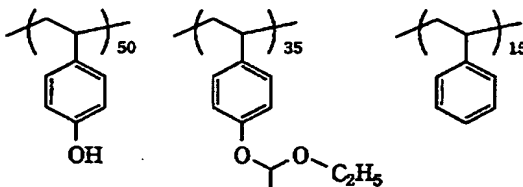
一の具体例には次の様なものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0060】

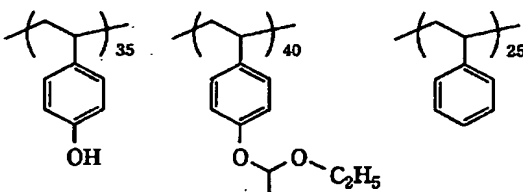
【化28】

具体的化合物例

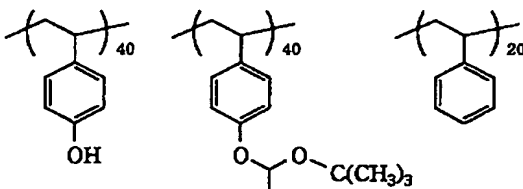
C-1



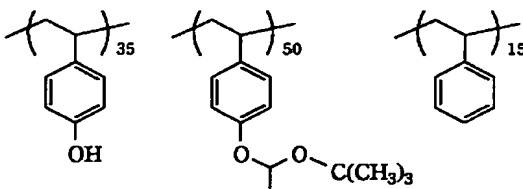
C-2



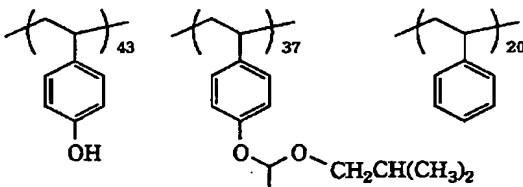
C-3



C-4

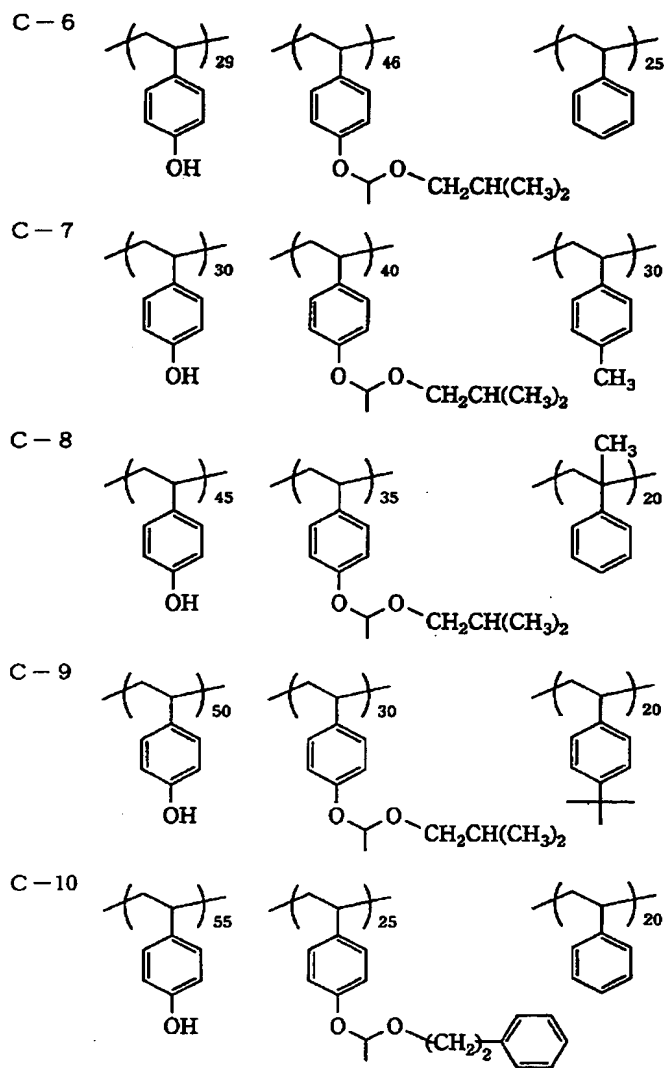


C-5



【0061】

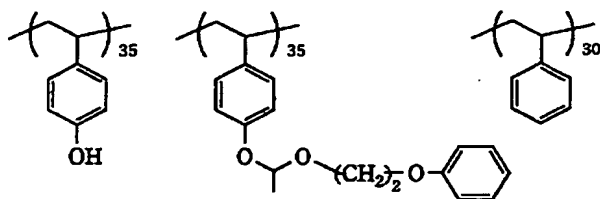
【化29】



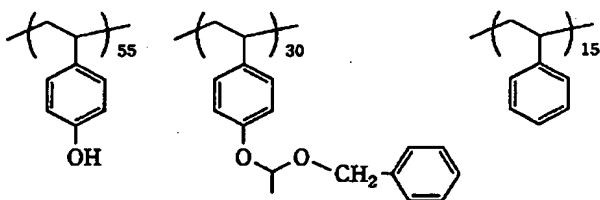
【0062】

【化30】

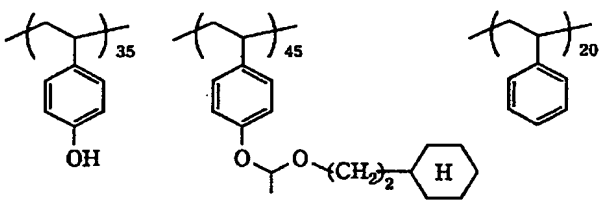
C-11



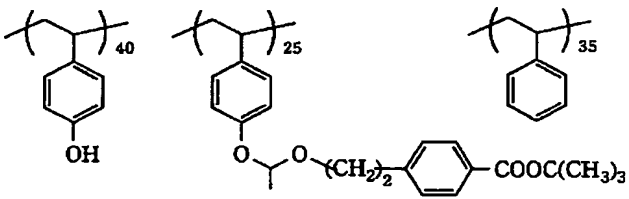
C-12



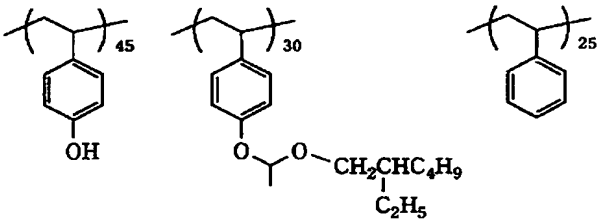
C-13



C-14



C-15



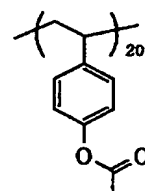
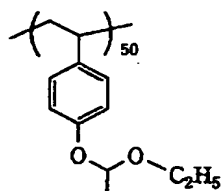
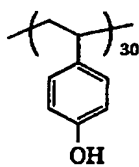
【 0 0 6 3 】

【 化 3 1 】

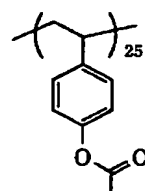
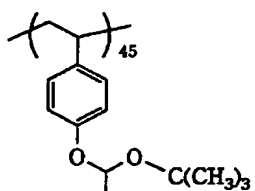
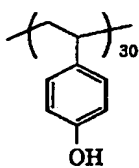


29

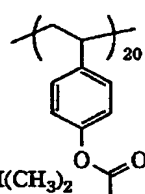
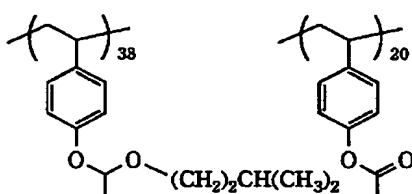
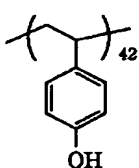
C-16



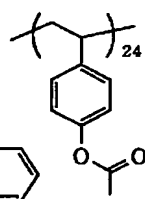
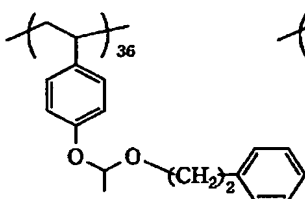
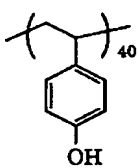
C-17



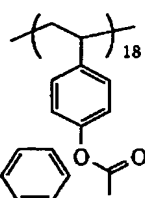
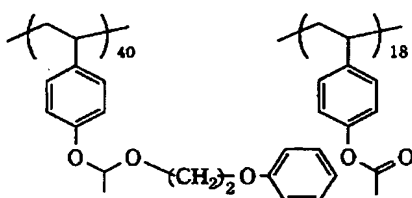
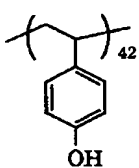
C-18



C-19



C-20



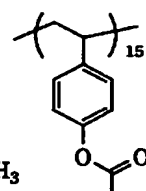
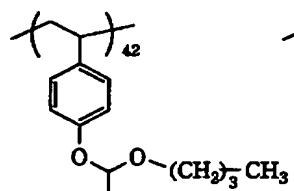
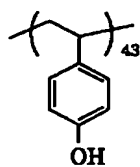
[ 0 0 6 4 ]

[ 化 3 2 ]

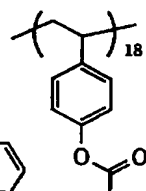
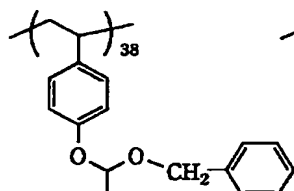
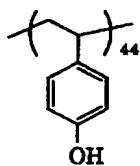
31

32

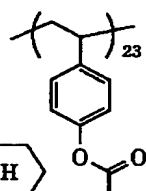
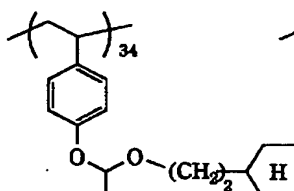
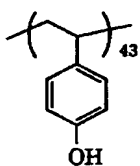
C-21



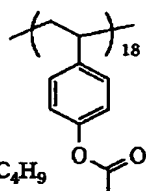
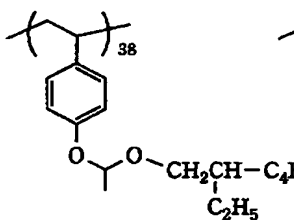
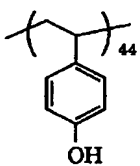
C-22



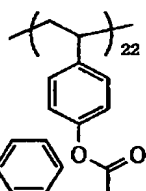
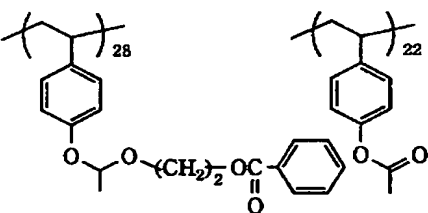
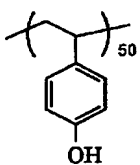
C-23



C-24



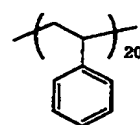
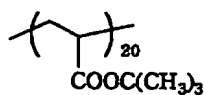
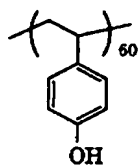
C-25



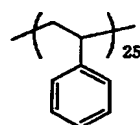
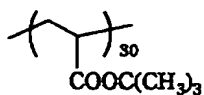
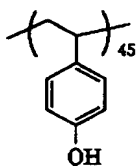
【 0 0 6 5 】

【 化 3 3 】

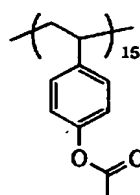
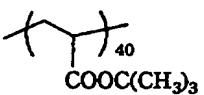
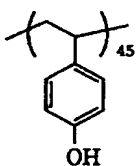
C-26



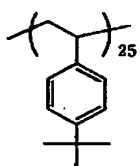
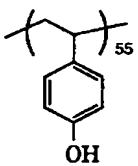
C-27



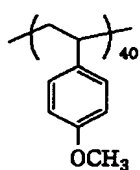
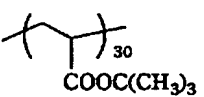
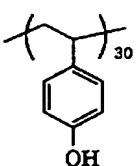
C-28



C-29

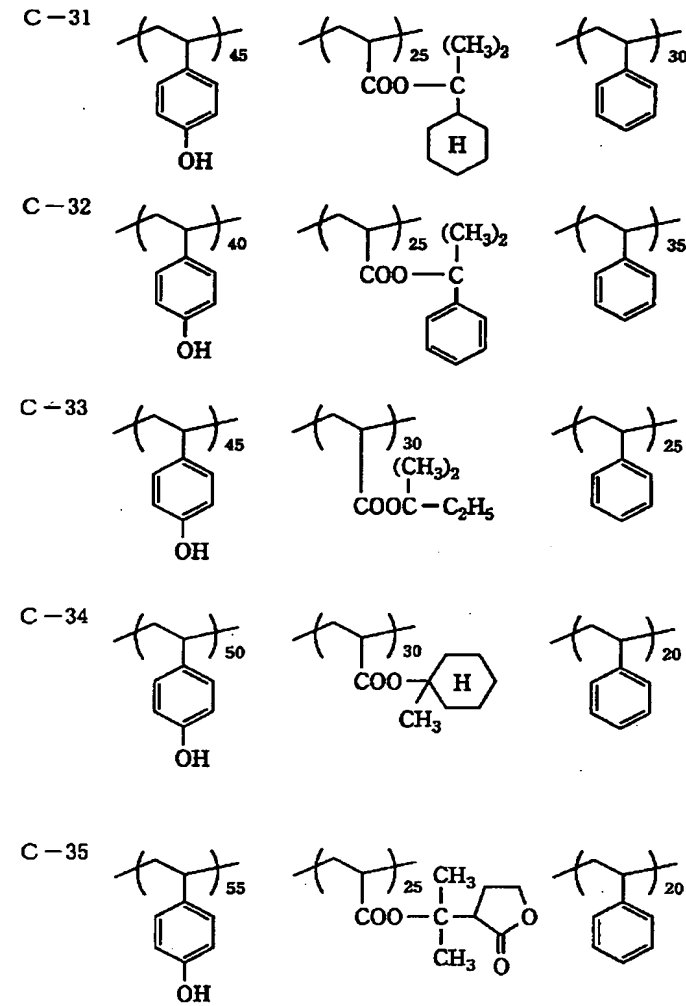


C-30

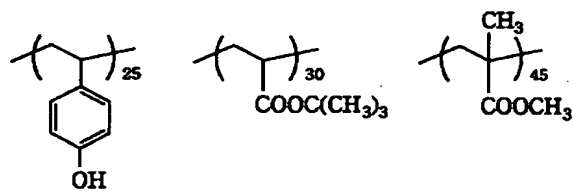


【 0 0 6 6 】

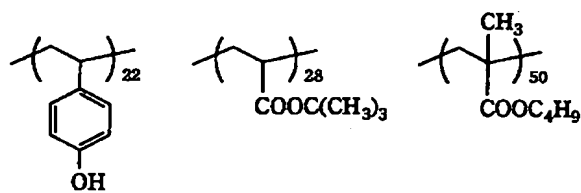
30 【 化 3 4 】



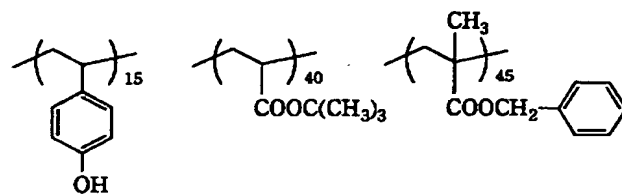
37  
C-36



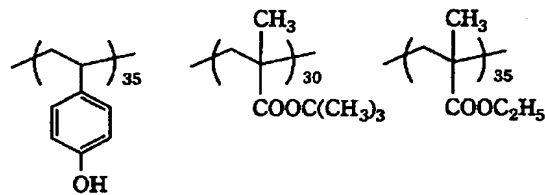
C-37



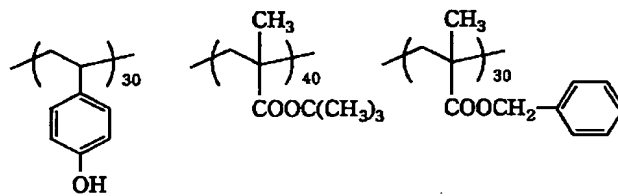
C-38



C-39

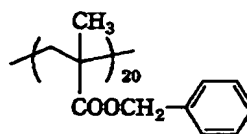
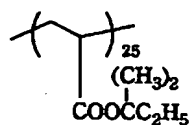
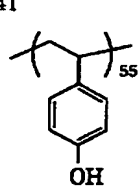


C-40

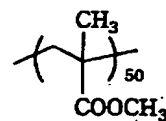
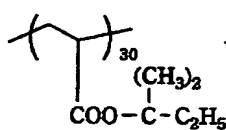
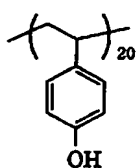


[0068]

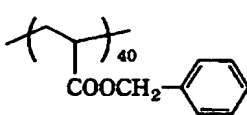
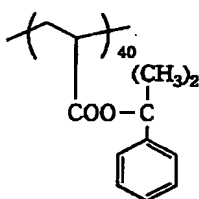
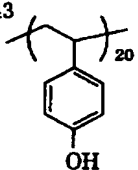
[化36]

39  
C-41

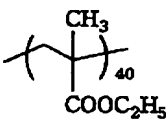
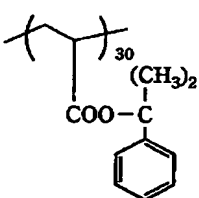
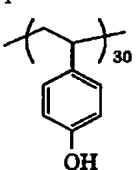
C-42



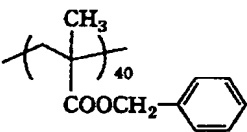
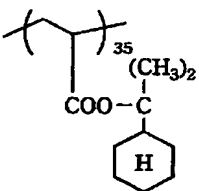
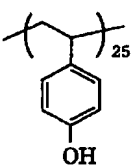
C-43



C-44

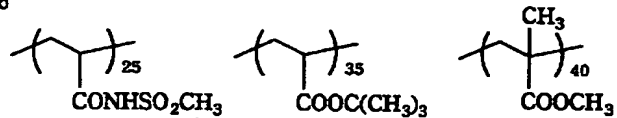


C-45

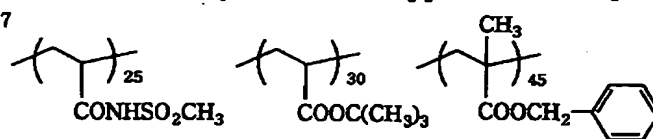


【0069】

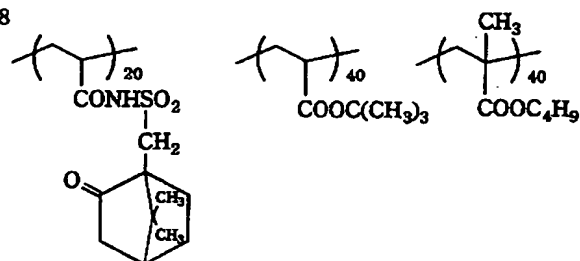
【化37】

41  
C-46

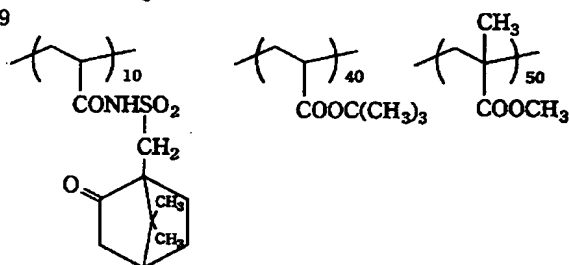
C-47



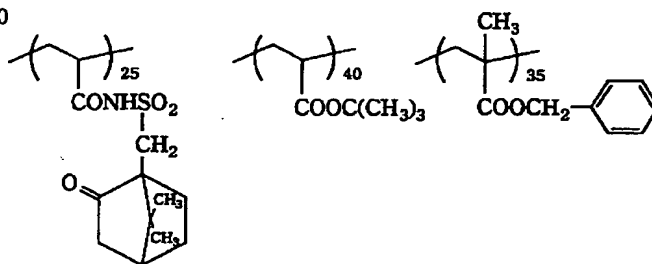
C-48



C-49



C-50



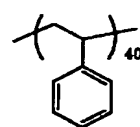
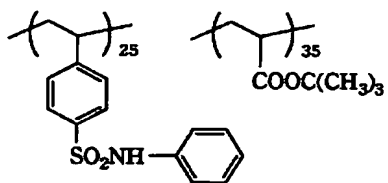
[ 0 0 7 0 ]

[ 化 3 8 ]

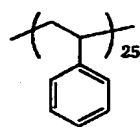
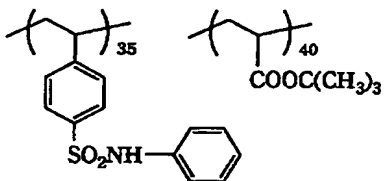
43

44

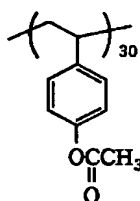
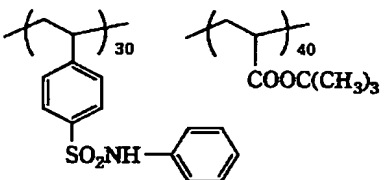
C-51



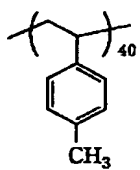
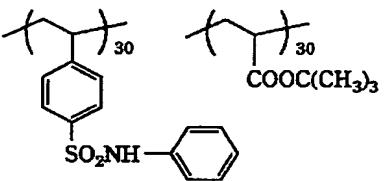
C-52



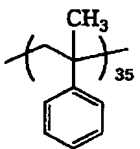
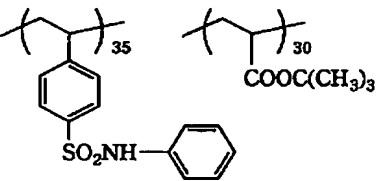
C-53



C-54



C-55

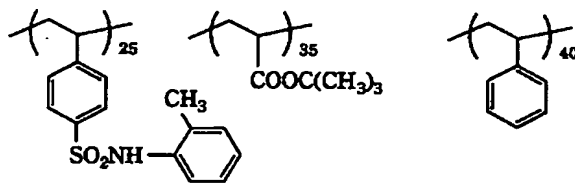


[ 0 0 7 1 ]

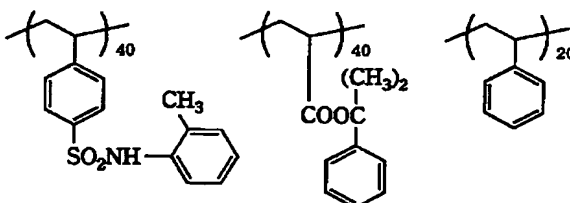
[ 化 3 9 ]



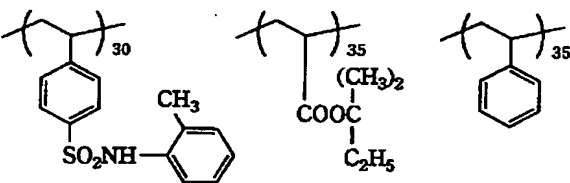
C-56



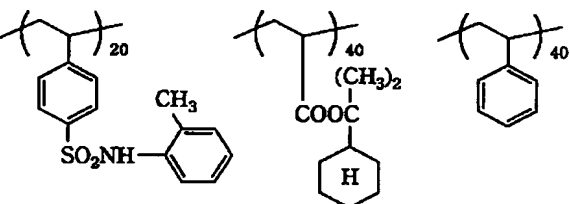
C-57



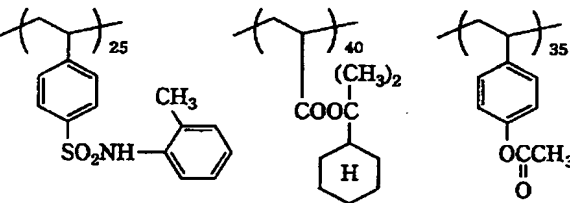
C-58



C-59



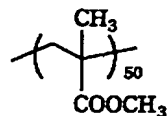
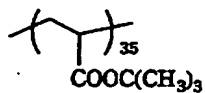
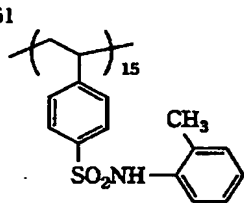
C-60



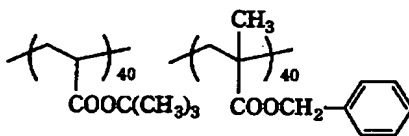
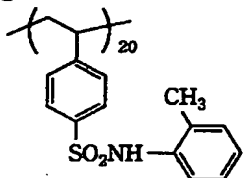
[ 0 0 7 2 ]

[ 化 4 0 ]

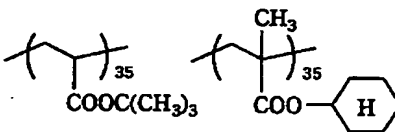
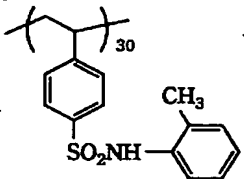
**C-61**



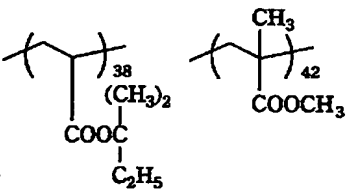
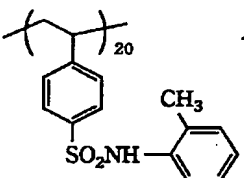
**C-62**



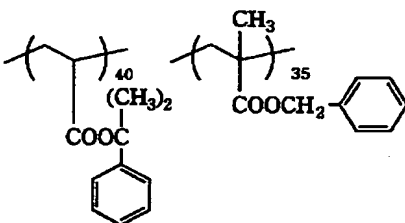
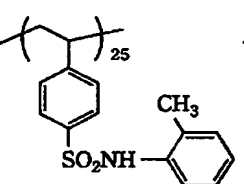
**C-63**



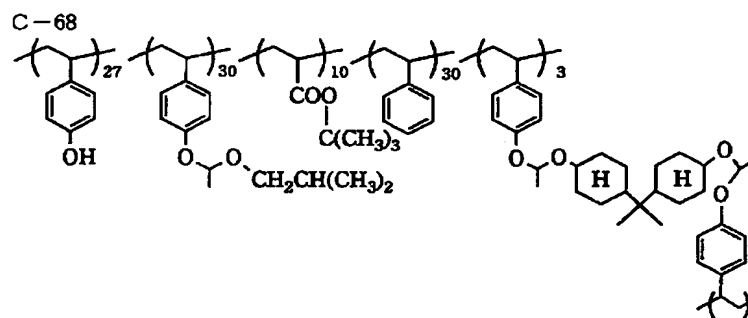
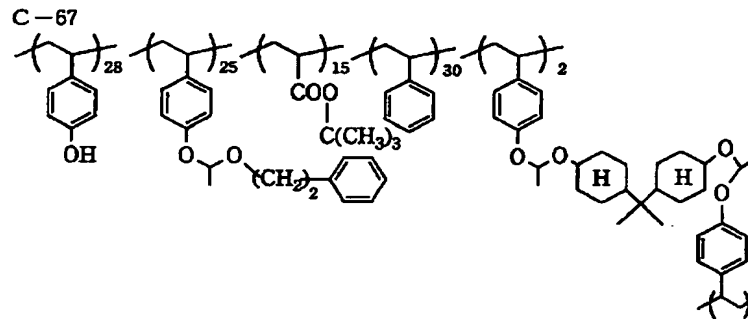
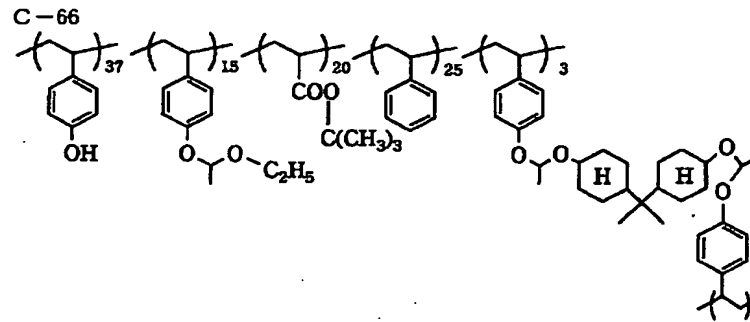
C - 64



C-65

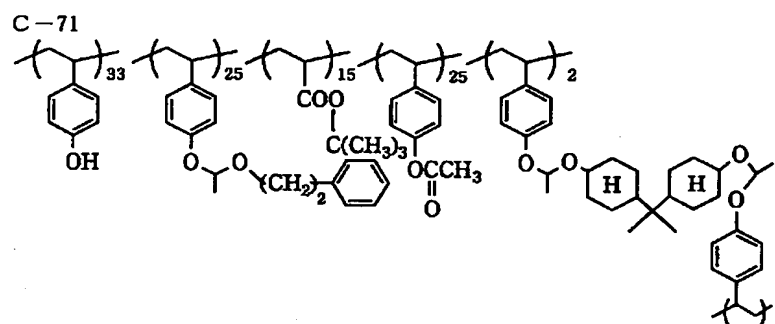
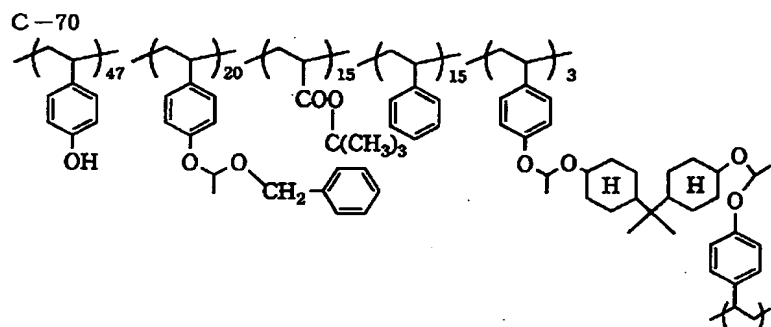
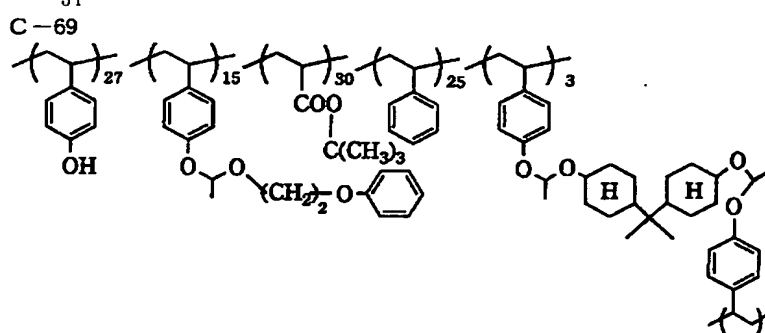


【化 4 1】



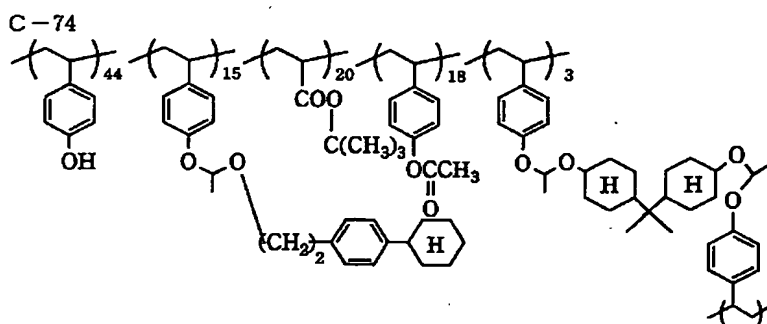
【 0 0 7 4 】

30 【化 4 2】

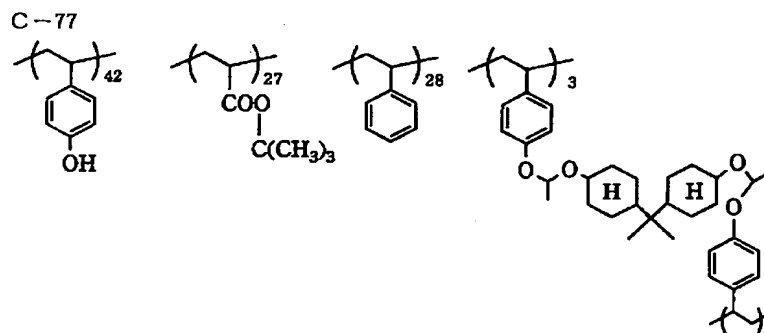
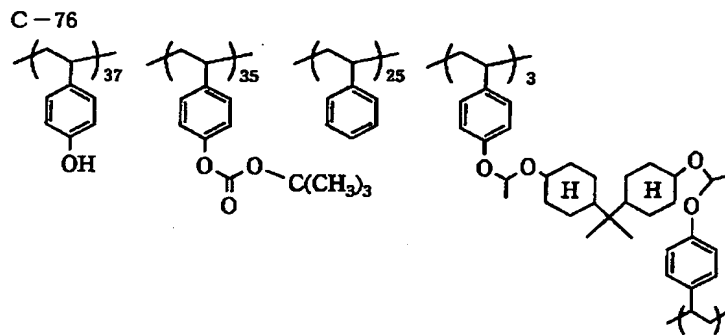
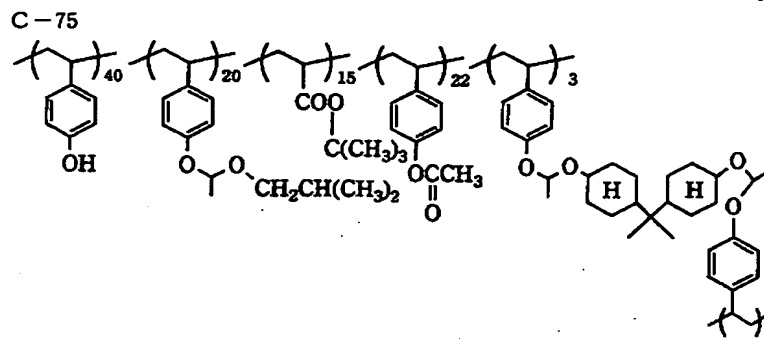


【 0 0 7 5 】

【 化 4 3 】

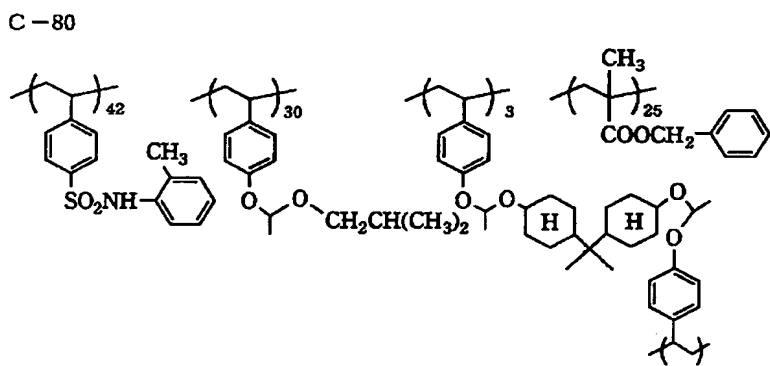
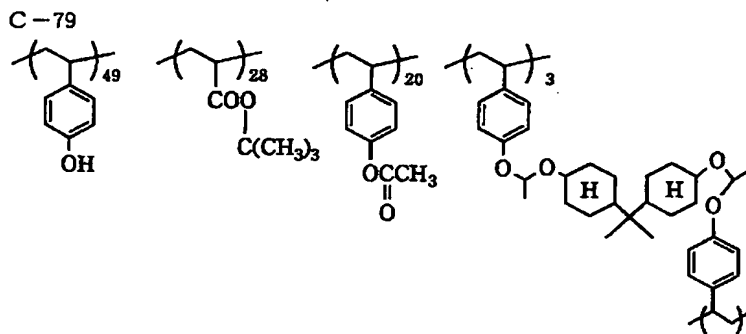
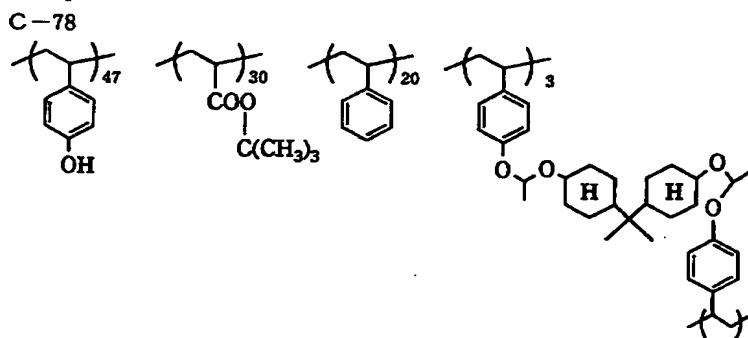


【化 4 4】



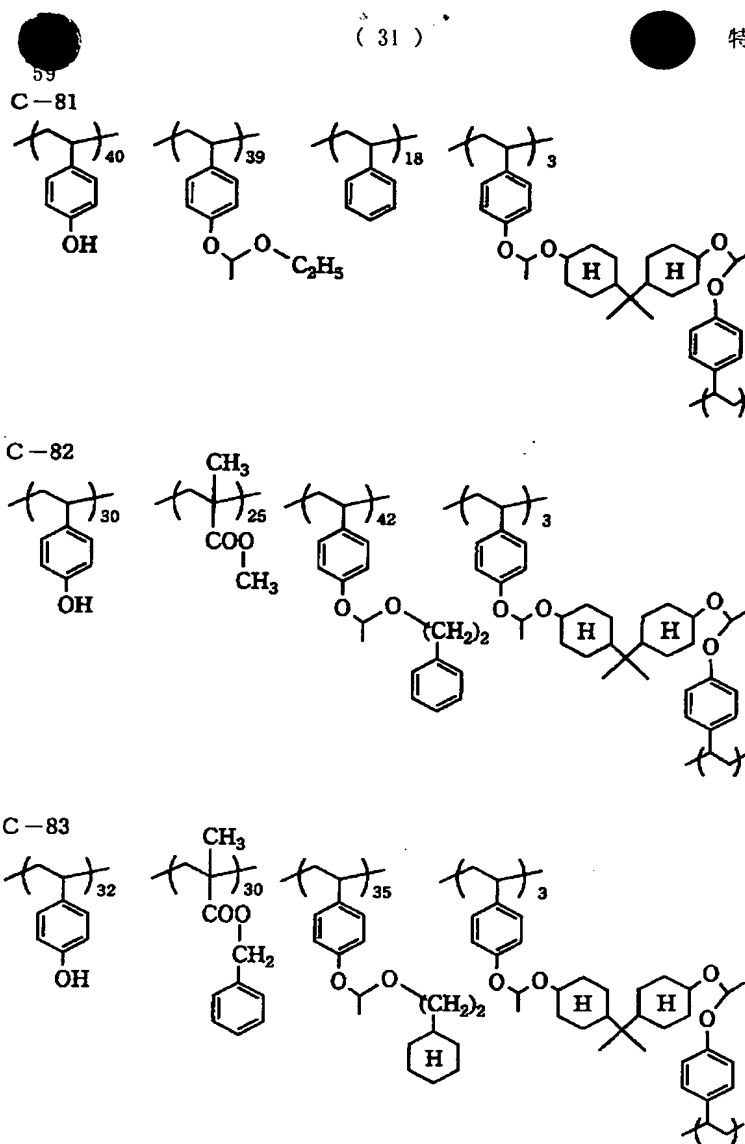
【0077】

【化45】



【0 0 7 8】

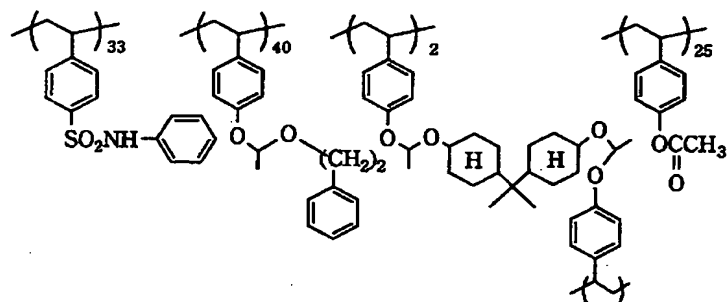
【化 4 6】



【 0 0 7 9 】

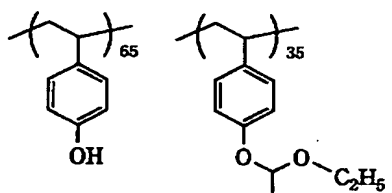
【 化 4 7 】



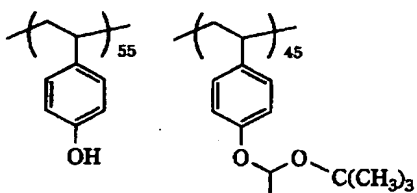


【化 4 8】

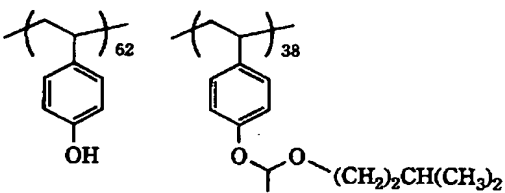
C-86



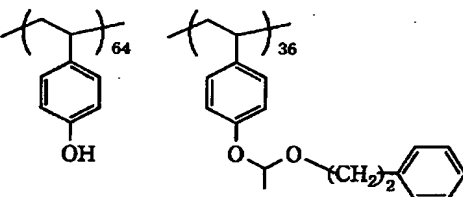
C-87



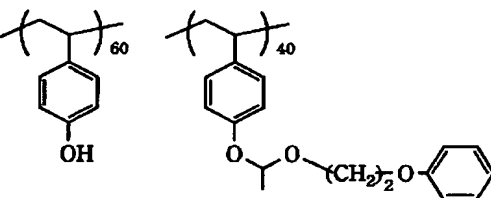
C-88



C-89



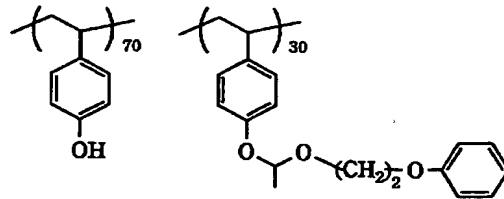
C-90



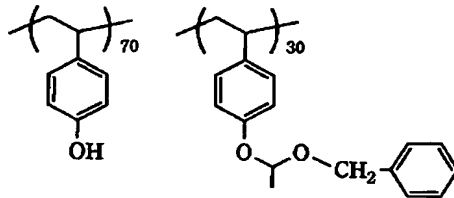
【0081】

【化49】

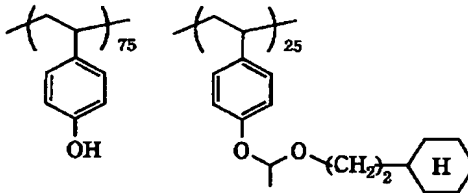
C-91



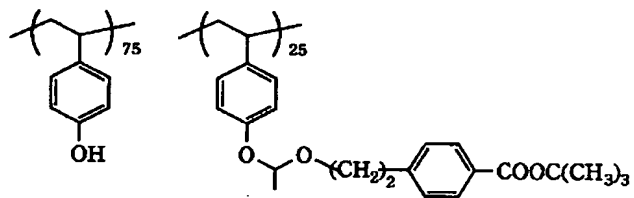
C-92



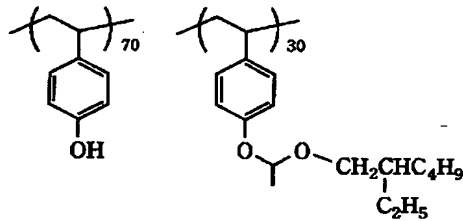
C-93



C-94



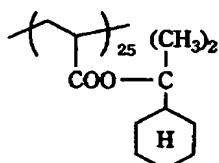
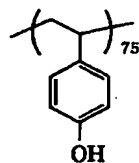
C-95



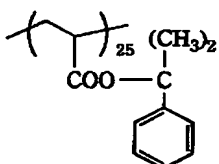
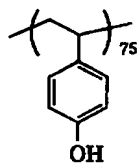
[ 0 0 8 2 ]

[ 化 5 0 ]

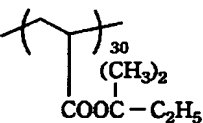
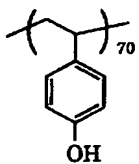
C-96



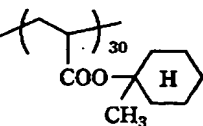
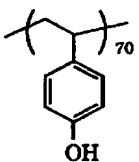
C-97



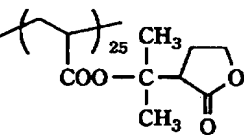
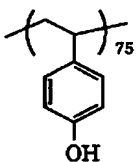
C-98



C-99



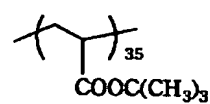
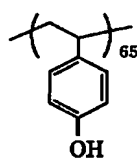
C-100



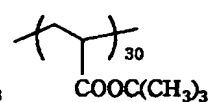
[0083]

[化51]

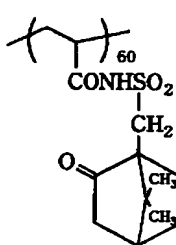
C-101



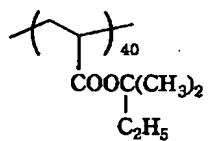
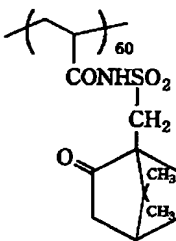
C-102



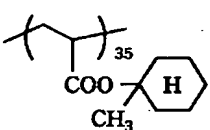
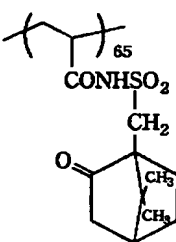
C-103



C-104



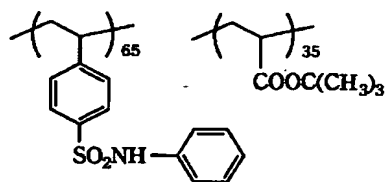
C-105



[0084]

[化52]

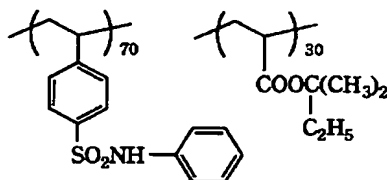
C-106



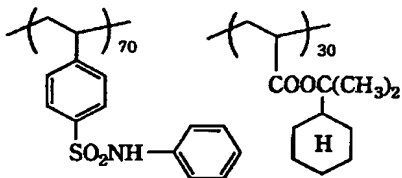
[ 0 0 8 5 ]

[ 化 5 3 ]

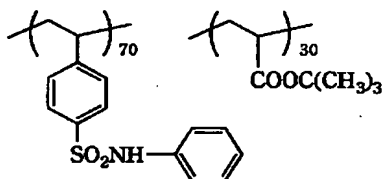
C-107



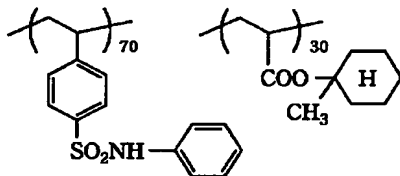
C-108



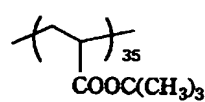
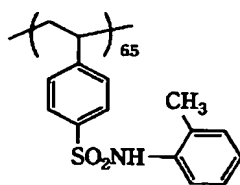
C-109



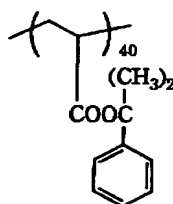
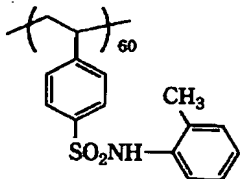
C-110



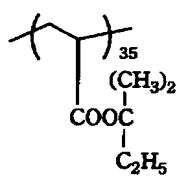
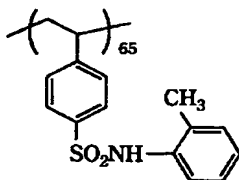
C-111



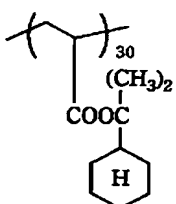
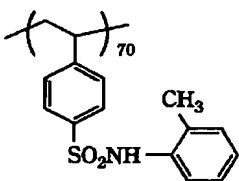
C-112



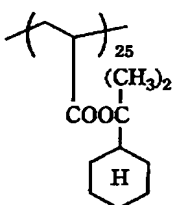
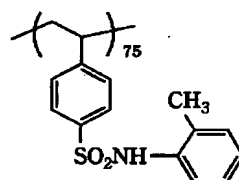
C-113



C-114

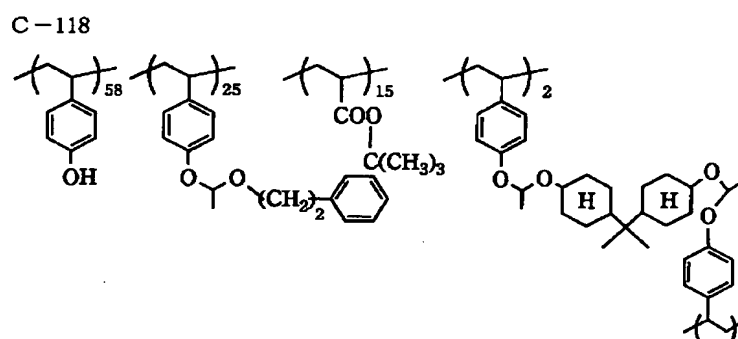
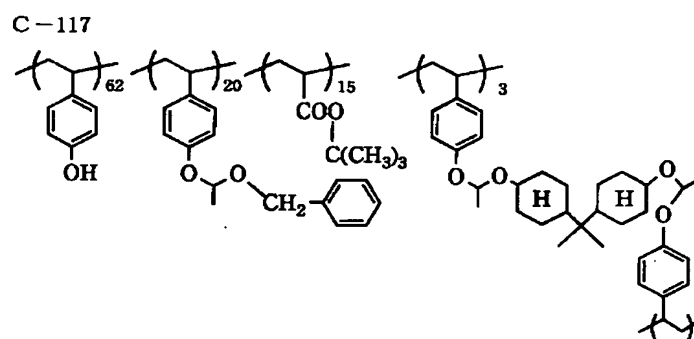
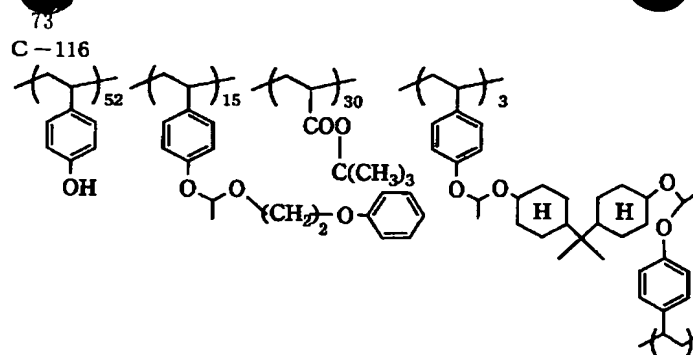


C-115



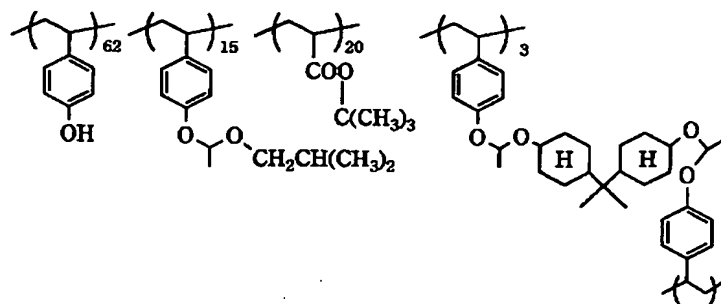
【0086】

【化54】



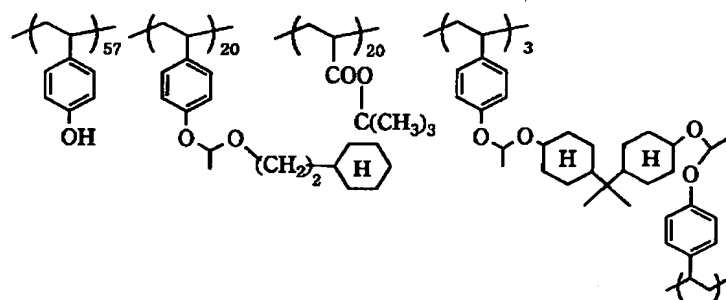
【 0 0 8 7 】

【 化 5 5 】

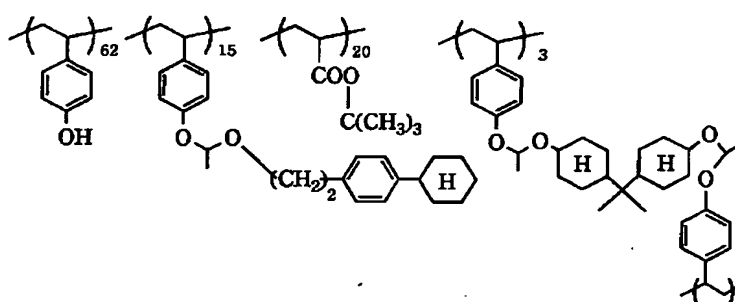
75  
C-119

76

C-120



C-121

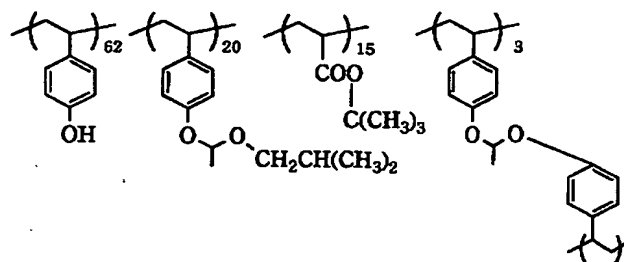


【 0 0 8 8 】

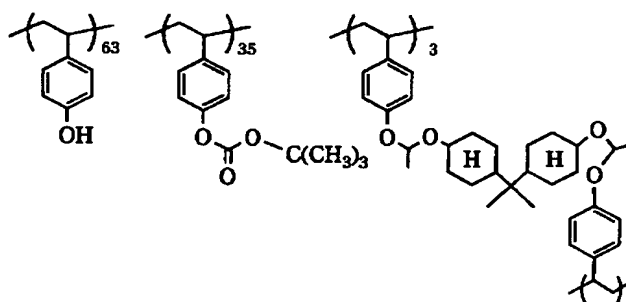
【 化 5 6 】



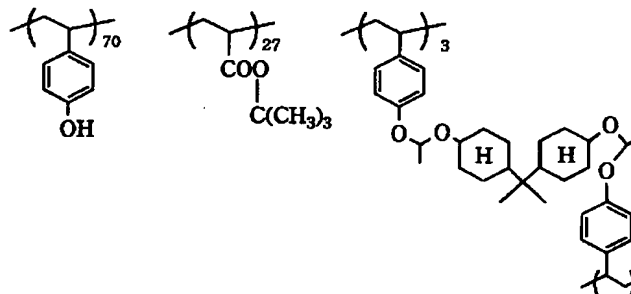
C-122



C-123



C-124

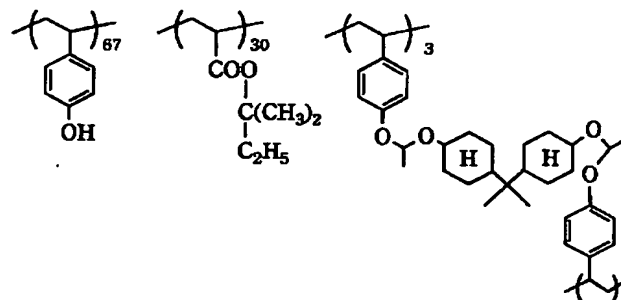


【0089】

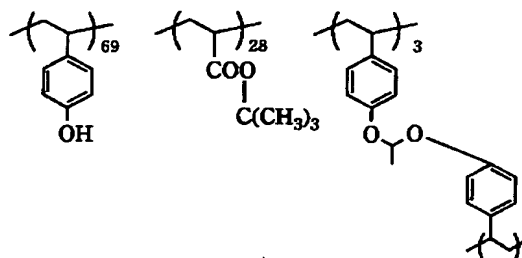
【化57】

79

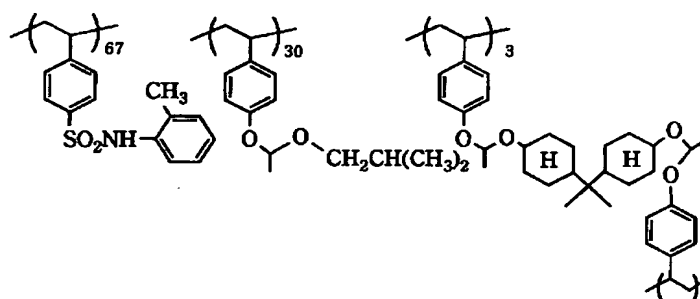
C-125



C-126



C-127

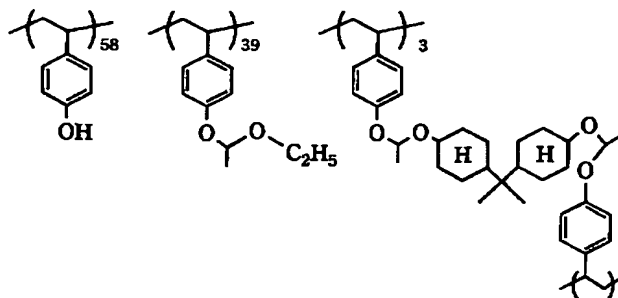


【0090】

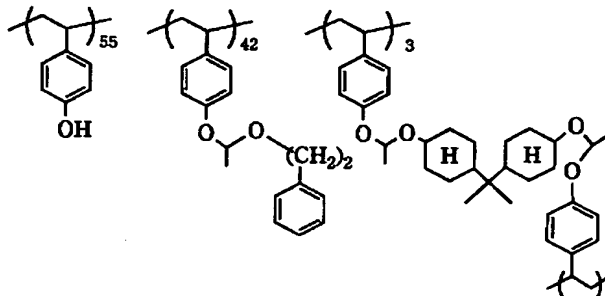
【化58】

81

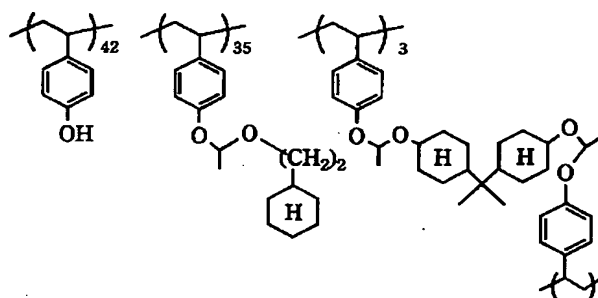
C-128



C-129



C-130



【0091】成分(c)のポリマーの重量平均分子量(GPC法によるポリスチレン換算値)は、特に制限はないが、成分(a)のポリマーとの相溶性、有機溶剤溶解性、本発明の目的の性能のバランス性等から1000~10万が好ましく、更には3000~4万が好ましい。

【0092】以下(d)成分である含窒素化合物について説明する。一般式〔IV〕において、アルキル基、アルキルカルバモイル基、アルキルチオ基のアルキル基としては、好ましくは炭素数1~12の、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、オクチル基等が挙げられる。シクロアルキル基としては、好ましくは炭素数3~16の、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等が挙げられる。アリール基、アリールチオ基、アリールスルホニル基のアリール基としては、好ましくは炭素数6~16の、例えば、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基等が挙げられる。アラルキル基としては、好ましくは炭素数7~16の、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルエチル基等が挙げられる。アルコキシ基

またはアルコキシカルボニル基のアルコキシ基としては、好ましくは炭素数1~12の、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基等が挙げられる。アシル基としては、好ましくは炭素数1~12の、例えば、ホルミル基、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基等が挙げられる。アシルアミノ基としては、好ましくは炭素数1~12の、例えば、ホルミルアミノ基、アセチルアミノ基等が挙げられる。アルケニル基としては、好ましくは炭素数2~12の、例えば、アリル基、イソプロペニル基、ブテニル基等が挙げられる。

【0093】一般式〔IV〕における上記各置換基に更なる置換基を有していてもよい場合、その更なる置換基としては、例えば次のようなものを例示できる。すなわち、Cl、Br、F等のハロゲン原子、-CN基、-OH基、炭素数1~4のアルキル基、炭素数3~8のシクロアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基、アセチルアミノ基等のアシルアミノ基、フェニル基、ベンジル基やフェネチル基等のアラルキル基、フェノキシエチル基等のアリロキシアルキル基、トリメチルシリル基やトリ

40

50

メトキシシリル基等のシリル基を挙げることができる。しかも、置換基の範囲はこれらに限定されるものではない。

【0094】成分(a)、(c)との相溶性、現像液適性や本発明の目的を高度に達成させる観点等から、一般式〔IV〕の $R_{31} \sim R_{35}$ は、各々独立に、水素原子、水酸基、オキソ基、アルキル基、アミノ基、アリール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルカルバモイル基、アシル基、アルコキシカルボニル基等が好ましく、特に水素原子、水酸基、 $C_{1-6}$ のアルキル基、フェニル基、メトキシ基、エトキシ基、メチルチオ基が好ましい。また、 $Z\beta$ は、 $=N-$ 、 $-NH-$ 、 $=C(NH R_{37})-$ が、 $Z\gamma$ 、 $Z\delta$ は、 $=N-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ が好ましい。 $m_3$ 、 $m_4$ はそれぞれ0又は1が好ましく、 $m_1$ 、 $m_2$ 、 $m_3$ 、 $m_4$ 及び $m_5$ の合計は4又は5が好ましい。

【0095】本発明に用いられる成分(d)の化合物としては、例えば、アニリン類、ピリジン類、キノリン類、イソキノリン類、アクリジン類、フェナントロリン類、ピリダジン類、ピリミジン類、ピラジン類、シノリン類、フタラジン類、キナゾリン類、キノキサリン類、アミノインドール類、ピラゾール類、アミノインダゾール類、イミダゾール類、オキサゾール類、チアゾール類、トリアゾール類、テトラゾール類、ジピリジル類、オキサジアゾール類、チアジアゾール類等が挙げられる。

【0096】更に具体的に挙げるならば、例えば、ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、3-エチルピリジン、4-プロピルピリジン、3-イソプロピルピリジン、4-tert-ブチルピリジン、4-フェニルピリジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、3-ヒドロキシピリジン、4-メトキシピリジン、4-メチルチオピリジン、3-ホルミルピリジン、1-メチルピリジン-4-オン、ジピリジル、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、ニコチン酸アミド、ジベンゾイルチアミン、アントラニル酸、アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、1-ナフチルアミン、2-ナフチルアミン、ジフェニルアミン、ベンジルアニリン、アミノジフェニルアミン、p-アミノベンゾイルアニリン、o-プロモアニリン、3,5-ジプロモアニリン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、

【0097】4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)

プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,4-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1,3-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、2-メチルキノリン、5-メチルキノリン、7-メチルキノリン、2-アミノキノリン、6-アミノキノリン、7-アミノキノリン、7-ヒドロキシキノリン、8-ヒドロキシキノリン、4-メトキシキノリン、5-メチルチオキノリン、イソキノリン、1-アミノイソキノリン、4-アミノイソキノリン、6-アミノイソキノリン、1-メチルチオキノリン、7-ニトロイソキノリン、アクリジン、2-メチルアクリジン、9-メチルアクリジン、1-アミノアクリジン、3-アミノアクリジン、2-ヒドロキシアクリジン、4-ヒドロキシアクリジン、2-メチルアクリジン、9-メチルアクリジン、フェナントロリン、6-アミノフェナントロリン、9-ヒドロキシフェナントロリン、3-アミノピリダジン、4-アミノピリダジン、4-メトキシピリダジン、4-アミノピリミジン、2-ジメチルアミノピリミジン、4-アミノシノリン、6-アミノシノリン、フタラジン、1-アミノフタラジン、4-アミノキナゾリン、7-アミノキナゾリン、2-アミノキノキサリン、2-アミノインドール、5-アミノインダゾール、イミダゾール、1-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、トリフェニルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、4-フェニルイミダゾール、ベンツイミダゾール、2-メチルベンツイミダゾール、2-アミノベンツイミダゾール、2-アミノチアゾール、2-アミノベンゾチアゾール、5-アミノテトラゾール、ベンゾトリアゾール、ニコチン、3-アセチルピペリジン、プロリン、ヒドロキシプロリン、2-アミノ-4-ヒドロキシブテリジン、ブリン、8-ヒドロキシブリン、トリプトファン、フェナジン等が挙げられる。

【0098】カルボキシル基置換アミンの例としては、例えば、アルギニン、アスパラギン酸、ベタイン、グリシル-2-アミノ-n-酪酸、シスチン、1-グルタミン酸、グリシン、グリシルグリシン、グリシルグリシルグリシン、ロイシルグリシン、メチルグリシン、n-プロピルグリシン、テトラグリシルグリシン、ヘキサメチレンジアミン、ヒスチジン、カルノシン、2-アミノイソ酪酸、イソロイシン、ロイシン、グリシルロイシン、ノルロイシン、オルニチン、セリン、トレオニン、メチオニン、グリシルアラニン、メトキシアラニン及びトレオニン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0099】これらの中でも、pKaが約3~9のものが好ましく、更にはpKaが約4~8.5のものが好ましい。

【0100】本発明に使用される成分(a)の化合物の使用量は、本発明の組成物固形分中10重量%~90重量%が好ましく、更には20重量%~70重量%が好ましい。本発明に使用される成分(c)の化合物の使用量は、本発明の組成物固形分中10重量%~90重量%が好ましく、更には30重量%~80重量%が好ましい。本発明の組成物において、成分(c)のポリマーの使用量と、成分(a)のポリマーの使用量との使用比率(重量比)は、耐酸素プラズマエッチング性や解像力、感度、現像性、現像後パターンの矩形形状性等の点から  
 (c)/(a)=70/30~5/95が好ましく、更には60/40~20/80が好ましい。

【0101】本発明に使用される成分(b)の化合物の使用量は、本発明の組成物固形分中0.01重量%~20重量%が好ましく、更には0.1重量%~10重量%が好ましい。本発明の成分(b)の化合物の使用量が少ない場合には感度が低くなり、また高い解像力が得られない。また、この使用比率が多過ぎる場合には、パターン露光後の時間経過に伴うパターンの寸法変動が大きくなり、望ましくない。

【0102】本発明に使用される成分(d)の化合物の使用量は、本発明の組成物固形分中0.0001~20重量%が好ましく、0.01~5重量%が更に好ましい。本発明の成分(d)の化合物の使用量が少ない場合には、組成物保存後の感度の変動が大きく、また解像力の低下が大きくなり望ましくない。また、この使用比率が多過ぎる場合には、感度が低くなり望ましくない。

【0103】本発明のポジ型シリコン含有感光性組成物は、基本的に既述の成分(a)、(b)、(c)及び(d)で構成されるが、更に皮膜性、耐熱性等を向上させるため、アルカリ可溶性樹脂を添加してもよい。このようなアルカリ可溶性樹脂としては、好ましくは、フェノール性水酸基、カルボン酸基、スルホン酸基、イミド基、スルホンアミド基、N-スルホニルアミド基、N-スルホニルウレタン基、活性メチレン基等のpKa11以下の酸性水素原子を有するポリマーである。好適なアルカリ可溶性ポリマーとしては、ノボラックフェノール樹脂、具体的にはフェノールホルムアルデヒド樹脂、オークレゾールホルムアルデヒド樹脂、m-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、p-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、キシレノールホルムアルデヒド樹脂、もしくはこれらの共縮合物等がある。更に、特開昭50-125806号公報に記載されている様に、上記のようなフェノール樹脂と共に、t-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂の様な、炭素数3~8のアルキル基で置換されたフェノールもしくはクレゾールとホルムアルデヒドとの縮合物とを併用してもよい。また、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミドのようなフェノール性ヒドロキシ基含有モノマーを共重成分とするポリマー、p-ヒドロキシスチレン、o-ヒドロキシスチレ

ン、m-イソプロピルフェノール、p-イソプロピルフェノール等の、単独もしくは共重合のポリマー、更にこれらのポリマーを部分エーテル化、部分エステル化したポリマーも使用できる。

【0104】本発明の組成物には、必要に応じて特開平3-200251号公報、同3-200252号公報、同4-251849号公報、同5-114409号公報、同5-303199号公報、同5-158233号公報、同5-341513号公報、同5-341510号公報、同5-34915号公報、同7-301914号公報、同4-122938号公報、同2-275955号公報、同4-230754号公報、特公平6-1377号公報等に記載の芳香族ポリヒドロキシ化合物を添加してもよい。本発明の組成物に、有機塩基性化合物を含有してもよい。

【0105】本発明の組成物に於ける成分(a)、(b)、(c)、(d)を溶解させる溶剤としては、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のアルコールエーテル類、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル類のエーテル類、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のセロソルブエステル類、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル等の脂肪酸エステル類、1,1,2-トリクロロエチレン等のハロゲン化炭化水素類、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の高極性溶剤を例示することができる。これら溶剤は単独で、あるいは複数の溶剤を混合して使用することもできる。

【0106】本発明のポジ型フォトレジスト用組成物には、必要に応じ染料、可塑剤、接着助剤及び界面活性剤等を配合することができる。その具体例を挙げるならば、メチルバイオレット、クリスタルバイオレット、マラカイトグリーン等の染料、ステアリン酸、アセタール樹脂、フェノキシ樹脂、アルキッド樹脂、エポキシ樹脂等の可塑剤、ヘキサメチルジシラザン、クロロメチルシラン等の接着助剤及びノニルフェノキシポリ(エチレンオキシ)エタノール、オクチルフェノキシポリ(エチレンオキシ)エタノール等の界面活性剤がある。

【0107】特に染料においては、分子内に芳香族水酸基、カルボン酸基等のアルカリ可溶基を含む染料、例えばクルクミン等が特に有利に使用される。

【0108】上記ポジ型フォトレジスト組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板(例：シリコン/二酸化シリコン被覆)、ガラス、セラミックス、金属等の基板上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により0.5~3μmの厚みに塗布後、所定のマスクを通して露光し、現像することにより良好なレジストを得ることができる。塗布性を改良する目的で弗素置換基やシリコン含有基等を有する界面活性剤を添加して、表面

張力を低下させることも好ましい。

【0109】本発明のポジ型フォトレジスト用組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の単一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、10 テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第4級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にアルコール類、界面活性剤、芳香族水酸基含有化合物等を適量添加して使用することもできる。中では、特にテトラアンモニウムヒドロキシドを用いることが最も好ましい。

【0110】本発明による感光性組成物を2層レジストの上層レジストとして使用する場合、上層レジストパターンを保護マスクとして下層の有機高分子膜の酸素プラズマによるエッチングが行なわれるが、この上層レジストは酸素プラズマに対する十分な耐性を有する。本発明の感光性組成物の酸素プラズマ耐性は上層レジストのシリコン含有量や、エッチング装置、及びエッチング条件にも依存するが、エッチング選択比（下層と上層レジストとのエッチング速度比）は10～100と充分大きく取ることができる。

【0111】また、この発明の感光性組成物によるパターン形成方法においては、まず、被加工基板上に有機高分子膜を形成する。この有機高分子膜は各種公知のフォトレジストでよく、たとえば、フジフイルムオーリン社製FHシリーズ、FHiシリーズ或いはオーリン社製OiRシリーズ、住友化学社製PFIシリーズの各シリーズを例示することができる。この有機高分子膜の形成は、これらを適当な溶剤に溶解させ、得られる溶液をスピンコート法、スプレー法等により塗布することにより行なわれる。次いで、上記有機高分子膜の第1層上に、本発明の感光性組成物の膜を形成する。これは第1層と同様にレジスト材料を適当な溶剤に溶解させ、得られる溶液をスピンコート法、スプレー法等により塗布することにより行なわれる。

【0112】得られた2層レジストは次にパターン形成工程に付されるが、その第1段階として、まず第2層、すなわち上層のレジスト組成物の膜にパターン形成処理を行なう。必要に応じてマスク合わせを行ない、このマスクを通して高エネルギー線を照射することにより、照射部分のレジスト組成物をアルカリ水溶液に可溶とし、アルカリ水溶液で現像してパターンを形成する。

【0113】次いで、第2段階として有機高分子膜のエッチングを行なうが、この操作は上記のレジスト組成物

の膜のパターンをマスクとして酸素プラズマエッチングにより実施し、アスペクト比の高い微細なパターンを形成する。この酸素プラズマエッチングによる有機高分子膜のエッチングは、従来のフォトエッチング操作による基板のエッチング加工の終了後に行なわれるレジスト膜の剥離の際に利用されるプラズマアッシングとまったく同一の技術である。この操作は、例えば円筒形プラズマエッチング装置、平行平板形プラズマエッチング装置により、反応性ガス、すなわちエッチングガスとして酸素を使用して実施することができる。

【0114】さらに、このレジストパターンをマスクとして基板の加工が行なわれるが、加工法としてはスパッタエッチング、ガスプラズマエッチング、イオンビームエッチング等のドライエッチング法を利用することができる。本発明の感光性組成物による膜を含む2層膜レジスト法によるエッチング処理は、レジスト膜の剥離操作によって完了する。このレジスト膜の剥離は、単に第1層の有機高分子材料の溶解処理によって実施することができる。この有機高分子材料は任意のフォトレジストであり、かつ上記フォトエッチング操作においてなんら変質（硬化等）されていないので、各公知のフォトレジスト自体の有機溶媒を使用することができる。あるいは、プラズマアッシング等の処理により、溶媒を使用することなく剥離することも可能である。

【0115】

【実施例】以下に本発明をその実施例をもって説明するが、無論本発明の態様はこれらの実施例にのみに限定されるべきものではない。

（製造例-1）成分（a）ポリマー（シルセスキオキサンポリマー）の合成

かき混ぜ機、温度計、滴下ロートをつけた300mlのフラスコに、無水塩化アルミニウム15g、塩化アセチル50mlを採り、攪拌した。つぎに分子量4200のポリフェニルシルセスキオキサン5gを塩化アセチル50mlに溶かした溶液を徐々に滴下した。温度を25℃に保ち反応を進めた。反応の進行とともに塩化水素が発生した。3時間反応後、冷却して内容物を250gの水水中に注いだ。よくかき混ぜて塩化アルミニウムを分解し、50gのエチルエーテルを加え、沈澱物を溶解した。水層を除去した後、100gの水を加えエーテル層とよく浸透させた。水層を除去した後、エーテルを蒸発させ、最後に真空乾燥機で乾燥した。得られたポリマーの分子量は4500であり、元素分析法によりシリコン元素が23.2%含まれていることが分かった。

【0116】（製造例-2）成分（a）ポリマー（シルセスキオキサンポリマー）の合成

分子量3800のポリフェニルメチルシルセスキオキサン5gを用いた他は製造例-1と同様にし、本発明の成分（a）に対応するポリマーを合成した。得られたポリマーの分子量は3900であり、元素分析法によるシリ

コン元素は 25.2% であった。

【0117】

(実施例 1)

製造例-1 により得られたシルセスキオキサンポリマー 1.1g と、  
化合物具体例 C-6 のポリマー 0.9g、  
ビス (p-tert-アミルフェニル) ヨードニウム p-トルエンスルホネート  
0.06g、並びに  
トリフェニルイミダゾール 0.008g

を 18.55g のメトキシプロピルアセテートに溶解し、得られた溶液を 0.1 $\mu$ m 口径のメンブレンフィルターで精密濾過して、シリコン含有感光性組成物を得た。シリコンウェハに FH1-028D レジスト (フジフイルムオーリン社製 i 線用レジスト) をキャノン製コーター CDS-650 を用い塗布し、90℃、90 秒ベークして膜厚 0.83 $\mu$ m の均一膜を得た。これを更に 200℃、3 分加熱したところ膜厚は 0.72 $\mu$ m となった。この上に上記で調製したシリコン含有感光性組成物を塗布、90℃、90 秒ベークして 0.20 $\mu$ m の膜厚で塗設した。

【0118】こうして得られたウェハをキャノン製 KrF エキシマレーザーステッパ FPA-3000EX4 に解像力マスクを装填して、露光量と焦点を変化させながら露光した。その後クリーンルーム内で 120℃、90 秒加熱した後、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド現像液 (2.38%) で 60 秒間現像し、蒸留水でリンスし、次いで乾燥してパターン (上層のパターン) を得た。走査型電子顕微鏡で観察した。更にアルバック製平行平板型リアクティブイオンエッチング装置を用い、上記上層のレジストパターンを有するウェハをエッチング (ドライ現像) し、下層にパターンを形成した。エッチングガスは酸素、圧力は 20 ミリトル、印加パワーは 100mW/cm<sup>2</sup>、エッチング時間は 15 分間とした。結果は走査型電子顕微鏡で評価した。

【0119】以下の方法により、感度、解像力、焦点深度、寸法変動等を評価した。

感度：マスクの 0.18 $\mu$ m のライン/スペースが、上層のパターンで再現される時の露光量で評価した。

解像力：上記マスクの 0.18 $\mu$ m のライン/スペースが再現される時の露光量の時、下層においてライン/スペースが分離解像する最小寸法で評価した。

焦点深度は、露光時に段階的に焦点を外した露光を行い、下層において 0.18 $\mu$ m のラインが解像できる焦点の変動巾を評価した。パターンの寸法変動は、露光、ウェット現像して形成された上層レジストの着目パターンの寸法と、これを更にドライ現像して下層にパターン形成した後の寸法との寸法差を示す。結果としては、感度は 34mJ/cm<sup>2</sup> で、0.15 $\mu$ m (解像力) のラ

イン/スペースが解像していた。また、0.18 $\mu$ m ラインの膜減りは 2.5% と、非常に少なく、ラインの断面形状は矩形に近い台形であった。0.18 $\mu$ m 幅の垂直なパターンが、膜厚 0.8 $\mu$ m で焦点深度 1.1 $\mu$ m の幅で形成された。また、0.18 $\mu$ m パターンの寸法変動は、0.005 $\mu$ m と非常にわずかだった。また、上記シリコン含有感光性組成物を常温で 30 日間保存した後、上記と同様にして感度、解像力を評価した結果、それぞれ 36mJ/cm<sup>2</sup>、0.15 $\mu$ m であった。

【0120】(実施例 2) 実施例 1 におけるシルセスキオキサンポリマー 1.1g の代わりに、製造例 2 で得られたシルセスキオキサンポリマー 1.1g を用い、化合物具体例 C-6 の代わりに、化合物具体例 C-26 を用いた。これら以外は実施例 1 と同様にし、感光性組成物を調製した。次いで実施例 1 と同様にして露光現像した。感度 42mJ/cm<sup>2</sup> で 0.145 $\mu$ m のライン/スペースが解像した。また 0.18 $\mu$ m ラインの膜減りは 4% と、極めてわずかで、断面形状は矩形ないし台形形状であった。実施例 1 と同様にしてエッチングした後は 0.18 $\mu$ m での焦点深度は 0.15 $\mu$ m、寸法変動は 0.007 $\mu$ m と、極めてわずかだった。また、30 日保存後の感度は 44mJ/cm<sup>2</sup>、解像度は 0.145 $\mu$ m であった。

【0121】(実施例 3~19) 実施例 1 の成分

(b)、(c) 及び成分 (d) に替えて表 1 に記載の成分 (b)、(c) 及び成分 (d) を用い、実施例 1 と同様にしてそれぞれの感光性組成物を調製し、実施例 1 と同様にして露光、現像し、またエッチング処理し、それを走査型電子顕微鏡で観察し、評価を上記と同様に行った。その結果を表 3 に示す。

【0122】(比較例 1~5) 実施例 1 の成分 (d) に替えて表 2 に記載の成分 (d) を用い、実施例 1 と同様にしてそれぞれの感光性組成物を調製し、実施例 1 と同様にして露光、現像し、またエッチング処理し、それを走査型電子顕微鏡で観察し、評価を上記と同様に行った。その結果を表 4 に示す。

【0123】

【表 1】

表 1

実施例	成分(b)	成分(c)	成分(d)
3	トリフェニルスルホニウム、ペンタフルオロフェニルスルホネート	C-2	4-フェニルイミダゾール
4	トリフェニルスルホニウム、2,4,6-トリイソプロピルフェニルスルホネート	C-2	2-アミノピリジン
5	トリフェニルスルホニウム、p-ドデシルフェニルスルホネート	C-2	4-メトキシピリジン
6	4-ブトキシフェニルジフェニルスルホニウム、2-ブトキシカルボニルフェニルスルホネート	C-2	トリフェニルイミダゾール
7		C-2	イソキノリン
8	トリフェニルスルホニウム、p-ドデシルフェニルスルホネート	C-7	4-アミノイソキノリン
9	トリフェニルスルホニウム、p-ドデシルフェニルスルホネート	C-9	アクリジン
10	トリフェニルスルホニウム、p-ドデシルフェニルスルホネート	C-10	9-メチルアクリジン
11	トリフェニルスルホニウム、p-ドデシルフェニルスルホネート	C-13	7-ヒドロキシキノリン
12	トリフェニルスルホニウム、p-ドデシルフェニルスルホネート	C-18	2-アミノピリミジン
13	トリフェニルスルホニウム、p-ドデシルフェニルスルホネート	C-22	4-ジメチルアミノピリミジン
14	トリフェニルスルホニウム、p-ドデシルフェニルスルホネート	C-32	トリフェニルイミダゾール
15	トリフェニルスルホニウム、p-ドデシルフェニルスルホネート	C-41	2-アミノジフェニルアミン
16	トリフェニルスルホニウム、p-ドデシルフェニルスルホネート	C-77	4-メチルイミダゾール
17	ビス(p-tert-アミルフェニル)ヨードニウム、ペンタフルオロフェニルスルホネート	C-92	4-メトキシキノリン
18	ビス(p-tert-アミルフェニル)ヨードニウム、ペンタフルオロフェニルスルホネート	C-93	トリフェニルイミダゾール
19	ビス(p-tert-アミルフェニル)ヨードニウム、ペンタフルオロフェニルスルホネート	C-95	4-ヒドロキシアクリジン

【0124】

【0125】

【表2】

【表3】

比較例	成分(b)、成分(c)	成分(d)
1	実施例-1と同じ	なし
2	同上	ジアザビシクロウンデセン
3	同上	ジアザビシクロノネン
4	同上	トリエチルアミン
5	同上	トリエチレンジアミン



実施例	解像力 $\mu\text{m}$	感度 $\text{mJ}/\text{cm}^2$	0.18 $\mu\text{m}$ ライン膜減 (%)	エッチング後、寸 法シフト (0.18 $\mu\text{m}$ ライン) ( $\mu\text{m}$ )	エッチング後 0.18 $\mu\text{m}$ ライン の焦点深度 (nm)	30 日後 の感度 $\text{mJ}/\text{cm}^2$	30 日後の 解像力 $\mu\text{m}$
3	0.146	43	3	0.007	1.1	44	0.146
4	0.15	27	5	0.009	1.0	28	0.15
5	0.15	31	4	0.007	1.05	33	0.15
6	0.146	40	3	0.006	1.1	43	0.15
7	0.15	32	4	0.006	1.1	34	0.15
8	0.15	29	3	0.007	1.1	32	0.145
9	0.15	29	3	0.01	1.05	31	0.15
10	0.15	27	4	0.01	1.05	28	0.15
11	0.146	34	3	0.007	1.1	35	0.146
12	0.146	38	4	0.008	1.15	39	0.15
13	0.15	42	3	0.011	1.05	44	0.155
14	0.146	46	2	0.009	1.0	48	0.146
15	0.16	52	3	0.012	0.05	55	0.16
16	0.146	42	2	0.008	1.1	45	0.15
17	0.15	38	6	0.016	0.8	41	0.156
18	0.155	30	7	0.014	0.7	34	0.16
19	0.15	35	6	0.017	0.8	39	0.16

【0126】

20 【表4】

比較 実施例	解像力 $\mu\text{m}$	感度 $\text{mJ}/\text{cm}^2$	0.18 $\mu\text{m}$ ライン 膜減(%)	エッチング後、寸 法シフト ( $\mu\text{m}$ )	0.18 $\mu\text{m}$ の 焦点深度 (nm)	30 日後 の感度 $\text{mJ}/\text{cm}^2$	30 日後の 解像力 $\mu\text{m}$
1	0.18	25	3	0.07	0.4	パターン 形成不可	パターン 形成不可
2	パターン 形成不可	パターン 形成不可					
3	パターン 形成不可	パターン 形成不可					
4	>0.25	60	—	—	—	パターン 形成不可	パターン 形成不可
5	>0.3	70	—	—	—	パターン 形成不可	パターン 形成不可

【0127】表3及び4に示される結果より、実施例の感光性組成物（本発明のポジ型シリコン含有感光性組成物）は感度、解像力に優れており、微細パターンにおける現像処理後の膜減りが少なく、焦点深度も小さい。また、酸素プラズマ工程での下層へのパターンの転写の際に寸法シフト（寸法変動）が少なく、保存安定性にも優れることが明らかである。一方、本発明で特定されていない成分（d）を用いない比較例の場合、保存安定性に劣ったり、パターン形成そのものが不可であったり、感度や解像力に劣ったりする結果となった。

【0128】

【発明の効果】本発明のポジ型シリコン含有感光性組

成物は、高感度で、高い解像力を有し、かつ保存安定性が良好である。特に、Deep-UV領域での光吸収が小さく、短波長光源に対応することができる。更に、本発明のポジ型シリコン含有感光性組成物は、特に0.2  $\mu\text{m}$ 以下の微細パターンに於ける現像処理後の膜減りが少なく、矩形形状を与え、しかも酸素プラズマ工程での下層へのパターンの転写の際に寸法シフト（寸法変動）が少なく、寸法再現性に優れている。従って、本発明のポジ型シリコン含有感光性組成物は、超微細な回路を有する半導体基板の量産製造用に最も好適に用いられるものである。

## フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA00 AA01 AA02 AA03 AB16  
AC04 AC08 AD03 BE00 BE01  
BE07 BE10 BG00 CB07 CB08  
CB10 CB13 CB14 CB16 CB17  
CB33 CB34 CB41 CB43 CB45  
CB52 CC20 FA17  
4J002 BC01X BC07X BC08X BC10X  
BG04X BG05X CP03W CP04W  
CP05W EB006 EN027 EN117  
EN136 EQ006 EU007 EV256  
EV296 FD156 GP03